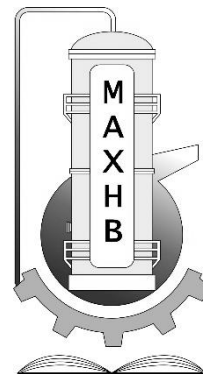




МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»



МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ МЕМБРАННОГО РОЗДІЛЕННЯ НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК

*Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як навчальний посібник для студентів,
які навчаються за спеціальністю 133 «Галузеве машинобудування»,
спеціалізацією «Інжиніринг, комп'ютерне моделювання та проектування
обладнання хімічних і нафтопереробних виробництв»*

Київ-2017

Моделювання процесів мембранного розділення: навчальний посібник [Електронний ресурс]: навч. посіб. для студ. спеціальності 133 «Галузеве машинобудування», спеціалізації «Інжиніринг, комп'ютерне моделювання та проектування обладнання хімічних і нафтопереробних виробництв» / КПІ ім. Ігоря Сікорського ; уклад.: С.В. Гулієнко. – Електронні текстові дані (1 файл: 3,17 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2017. – 166 с.

*Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського (протокол № 6 від 22.02.2018 р.)
за поданням Вченої ради інженерно-хімічного факультету (протокол № 10 від 18.12.2018 р.)*

Електронне мережне навчальне видання

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ МЕМБРАННОГО РОЗДІЛЕННЯ НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК

Укладач: *Гулієнко Сергій Валерійович*, канд. техн. наук.

Відповідальний
редактор *Корнієнко Ярослав Микитович*, д-р техн. наук, проф.

Рецензент: *Змієвський Юрій Григорович*, канд. техн. наук., доц.

Навчальний посібник присвячений процесам мембранного розділення та їх практичного застосування в хімічній технології та суміжних галузях промисловості. Розглянуті основні мембранні процеси, механізми перенесення речовини через мембрану та практичне застосування основних процесів. Також розглянуті основні питання, пов'язані з експлуатацією мембранних апаратів та основні проблеми в використанні та розвитку мембранних процесів. Розглянуто питання моделювання мембранних процесів, надані характеристики найбільш поширених математичних моделей процесів. Розглянуті деякі питання моделювання явища концентраційної поляризації.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
1 Мембранні процеси як складова хімічних і нафтопереробних виробництв.....	7
1.1 Сутність мембранних процесів.....	7
1.1.1 Сутність методів розділення рідких та газоподібних сумішей з використанням напівпроникних мембран. Історія розвитку мембранних процесів. Основні поняття та характеристики процесів мембранного розділення.....	7
1.1.2 Класифікація процесів мембранного розділення. Основні характеристики та відмінності мембранних процесів. Механізми мембранного масопереносу.....	14
2 Мембранні процеси.....	24
2.1 Баромембранні процеси.....	24
2.1.1 Баромембранні процеси. Осмос. Зворотній Осмос.....	24
2.1.2 Моделі та механізми зворотного осмосу.....	31
2.1.3 Мікрофільтрація. Ультрафільтрація. Моделювання процесів.....	42
2.1.4 Мембрани для баромембранних процесів. Конструкція апаратів для мембранного баромембранних процесів.....	54
2.2. Дифузійно-мембранні процеси.....	71
2.2.1 Дифузійно-мембранні процеси. Мембранне газорозділення в пористих та непористих мембранах. Первапорація.....	71
2.2.2 Діаліз. Звичайний і доннанівський діаліз. Діалізні мембран.....	80
2.3 Термомембранні процеси.....	89
2.3.1 Термомембранні процеси. Мембранна дистиляція.....	89
2.4. Електромембранні процеси.....	98
2.4.1 Електромембранне обладнання. Електромембранні процеси. Електродіаліз.....	98

3 Експлуатація мембранного обладнання.....	109
3.1 Поляризаційні явища та забруднення мембран.....	109
3.1.1 Експлуатація мембранного обладнання. Поляризаційні явища і відкладення на поверхні мембрани.....	109
3.1.2 Методи зниження впливу концентраційної поляризації на процеси мембранного розділення.....	122
3.2. Принципові схеми мембранного розділення.....	137
3.2.1 Принципові схеми мембранного розділення. Робота каскадів. Приклади роботи каскадів. Приклади практичного застосування мембранних процесів.....	137
3.2.2 Перспективи розвитку мембранних процесів.....	151
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	155

ВСТУП

Мембранні процеси – це відносно нові і високоефективні методи розділення сумішей на компоненти, які можуть застосовуватися як для рідких, так і для газоподібних систем. Порівняно з традиційними методами розділення, які детально вивчаються в курсі «Процеси та обладнання хімічних технологій», мембранні методи мають ряд переваг, зокрема, таких як висока ефективність розділення, відсутність реагентів, відносно низькі затрати енергії, простота обладнання. Такі переваги цих процесів обумовили їх широке використання в хімічній, фармацевтичній, біотехнологічній, харчовій галузях, а також для охорони навколишнього середовища. Однак ряд питань щодо мембранної технології залишається невирішеним, крім того виникли нові проблеми, пов'язані з утворенням концентратів, відпрацьованих мембранних модулів тощо. Розповсюдження мембранних процесів в останні 30-50 років та невирішені проблеми висувають потребу зазначених галузей промисловості в фахівцях, які володіють компетенціями щодо проектування, експлуатації та модернізації мембранних процесів та обладнання та здатні вирішувати нагальні проблеми цієї галузі. Тому кредитний модуль «Моделювання процесів розділення» був включений до освітньо-наукової та освітньо-професійної програми підготовки магістрів за спеціальністю 133 «Галузеве машинобудування», спеціалізації: Інжиніринг, комп'ютерне моделювання та проектування обладнання хімічних і нафтопереробних виробництв.

Навчальний посібник складений відповідно до робочої навчальної програми кредитного модуля «Моделювання процесів розділення», забезпечує 27 годин лекцій і рекомендований для використання при підготовці магістрантами до лекційних занять.

Навчальний посібник також буде корисний для студентів, магістрантів та аспірантів, що навчаються за спеціальностями хімічна технологія,

біотехнологія, харчова технологія, водоочищення, екологія тощо, а також всім, хто цікавиться мембранними процесами.

При підготовці навчального посібника, пункти якого відповідають темам лекцій з кредитного модуля «Моделювання процесів розділення» були використані провідні підручники та монографії, присвячених мембранним процесам [1–14]. Пункт 2.1.2, присвячено математичному моделюванню процесу зворотного осмосу побудована на основі оглядових статей за даною темою [15–17]. Пункт 3.1.2, присвячений питанням зниження негативних ефектів від концентраційної поляризації та утворення осадів і співпадає з тематикою моїх наукових робіт, побудована у формі огляду статей і технічних бюлетенів [18–109], а також власних опублікованих робіт [110–113]. Для зручності цілісного сприйняття матеріалу студентами в тексті лекцій посилання не вказані. Пункт 3.2.2, присвячено перспективам розвитку мембранних процесів і будується на основі матеріалів, що опубліковані у провідному тематичному науковому виданні *Journal of Membrane Science* і доступні у відкритому доступі на спеціалізованому сайті видавництва Elsevier [114]. Для прикладу в даному конспекті лекцій наведено зміст найсвіжішого випуску даного журналу, що наявний у відкритому доступі, а саме номер 545 від першого січня 2018 року.

Відгуки, зауваження та пропозиції можна надсилати на електронну адресу sergiigulienko@gmail.com.

С. В. Гулієнко

26 листопада 2017 р.

1 Мембранні процеси як складова хімічних і нафтопереробних виробництв

1.1 Сутність мембранних процесів

1. Сутність методів розділення рідких та газоподібних сумішей з використанням напівпроникних мембран. Історія розвитку мембранних процесів. Основні поняття та характеристики процесів мембранного розділення

Хімічна продукція – це найважливіша сировинна база майже всіх галузей промисловості. Номенклатура продуктів хімічної технології містить тисячі і тисячі найменувань. Природна сировина та продукти реакцій синтезу містять велику кількість домішок, отже процеси розділення сумішей на компоненти мають надзвичайно важливе значення в хімічній технології.

Для здійснення процесів розділення рідких сумішей застосовують традиційні методи – перегонку, ректифікацію, екстракцію, адсорбцію тощо. Проте найбільш універсальним методом є розділення з використанням напівпроникних мембран (мембранні методи), які здобули поширення не лише в хімічній промисловості.

Систематичні дослідження мембранних явищ можна прослідкувати від натурфілософів вісімнадцятого сторіччя. Наприклад, Жан-Антуан Ноле запропонував слово «осмос» для опису явища проникнення води через діафрагму в 1748 році, яке він спостерігав при розділенні розчинів етанолу різної концентрації через перегородку, виготовлену з сечового міхура бика. Явище електроосмосу виявив Реусс у 1803 та незалежно від нього Порре у 1816. В 1861 році Грем спостерігав процес діалізу. В дев'ятнадцятому та на початку двадцятого сторіччя мембрани не мали промислового або комерційного застосування, але вони використовувалися в лабораторіях як інструменти для розвитку фізичних та хімічних теорій. Наприклад, на основі

досліджень проникнення речовини через мембрану Фік у 1855 році встановив закономірності процесу дифузії. Вимірювання осмотичних тисків розчинів, зроблене з мембранами Траубе та Пфеффером, використовувалися Вант Гоффом в 1887 році для розвитку його закону обмеження, що пояснював поведінку ідеальних розчинів; ця робота прямо веде до рівняння Вант Гоффа. Приблизно в той же час, концепцію ідеально селективних напівпроникних мембран використовував Максвел та інші дослідники в розвитку кінетичної теорії газів. Ненрст і Планк в 1889 році встановили співвідношення, що описує транспорт електролітів через заряджені мембрани. Пізніше були розвинені перші теорії, такі як осмотичного тиску (Ейнштейн, 1905), мембранного потенціалу (Хендерсон, 1907) та мембранної рівноваги (Доннан, 1911).

Перші дослідники мембранних процесів експериментували з різними типами діафрагм, які були їм доступні, такими як сечові міхури свиней, великої рогатої худоби або риби, а також шкірки від ковбаси, які виготовлялися з кишок тварин. Пізніше переважали колодіонні (нітроцеллозні) мембрани, оскільки їх можна було виготовити репродуктивно. В 1907 Бекхольд розробив метод виготовлення нітроцелюлозних мембран з градованими розмірами пор, метод визначення розмірів яких він назвав бульбашковим тестом. Інші ранні дослідники, зокрема Елфорт, Жігмонді та Вахман та Феррі покращили метод Бехольда, та на початку 1930-х колодіонні мембрани були комерційно доступними. Протягом наступних 20 років, ці ранні мікрофільтраційні мембранні технології були розширені до інших полімерів, в першу чергу ацетату целюлози. Мембрани знайшли їх перше значне застосування в тестуванні питної води після закінчення Другої Світової Війни. Системи забезпечення питною водою, що обслуговувало великі населені пункти в Німеччині та по всій Європі, були зруйновані, тому фільтри для тестування безпеки води були нагальною необхідністю. Спроби дослідників розробити такі фільтри, що спонсорувалися Армією США, переросли пізніше в корпорацію Міліпор, першого і досі найбільшого виробника мікрофільтраційних мембран в США.

До 1960-х, були розвинені елементи сучасної науки про мембрани, але мембрани використовувалися лише в невеликій кількості лабораторій та малих, спеціалізованих промислових застосуваннях. Значної мембранної промисловості не існувало, і загальний річний продаж мембран для всіх промислових застосувань не перевищувало 20 мільйонів доларів в перерахунку на ціни 2003 року. Мембрани страждали через чотири проблеми, які не дозволяли широко використовувати як процес розділення: вони були занадто ненадійні, мали занадто низьку продуктивність, занадто низьку селективність і занадто високу вартість. Вирішення кожної з цих проблем було знайдене протягом останніх 30 років та процеси розділення, що базуються на мембранах, зараз є звичними.

Конструктивне відкриття, що перетворило мембранне розділення з лабораторного до промислового процесу було зроблено на початку 1960-х. Це був процес Лоеба–Суріаяна для виготовлення бездефектних, високопродуктивних анізотропних зворотноосмотичних мембран. Ці мембрани включають надтонку, селективну поверхневу плівку на значно товстішому та значно більш проникному супорті, який забезпечував механічну міцність. Потік перших зворотноосмотичних мембран Лоеба–Суріаяна був в 10 разів більшим за потік будь-яких доступних тоді мембран і зробив зворотній осмос потенційно практичним методом для знесолення води. Роботи Лоеба та Суріаяна, та вчасне залучення значної суми на дослідження та розробку від американського департаменту внутрішніх справ, офісу солоної води (ОСВ), призвели до комерціалізації зворотного осмосу та були основним фактором в розвитку ультрафільтрації та мікрофільтрації. Розвиток електродіалізу був також підтриманий фінансуванням з ОСВ. Успіх в розвитку виготовлення комерційно-ефективних мембран обумовив появу перших моделей транспорту на основі нерівноважної термодинаміки (Кедем та Качальский, 1964). В подальшому моделювання процесів мембранного розділення розвивалося дуже активно і було запропонована значна кількість моделей, які будуть розглядатися пізніше.

Конкуруючи з розвитком цих промислових застосувань мембран відбувався незалежний розвиток мембран для медичних процесів розділення, зокрема, штучної нирки. В.Х. Кольф продемонстрував першу успішну штучну нирку в Нідерландах в 1945 році. Пішло майже на років на уточнення технології для використання в великих масштабах, але ця робота була закінчена на початку 1960-х. З того часу, використання мембран в штучних органах стає основною процедурою в збереженні життя. Більш ніж 800 000 людей зараз підтримуються штучними органами і більш того мільйони людей піддаються операціям на відкритому серці щороку, процедурі, яка стала можливою завдяки мембранним оксигенаторам крові. Продаж цих пристроїв пристойно розширив загальний ринок промислового мембранного розділення. Іншим важливим медичним застосуванням мембран є контрольоване вивільнення ліків. Ключовою фігурою в цій галузі був Алехаднро Заффароні, який заснував Alza, компанію, що спеціалізується на випуску таких продуктів в 1966 році. Мембранний метод, розвинений Alza та їх конкурентами широко використовувався в фармацевтичній промисловості для покращення ефективності вивільнення ліків.

Період з 1960 до 1980 приніс значні зміни в статус мембранної технології. Побудова на оригінальному методі Лоеба та Суріраяна інших методів формування мембран, включаючи міжфазну полімеризацію та багатошарове композитне нанесення та покриття, були розвинені для виготовлення високопродуктивних мембран. Використовуючи ці процеси, мембрани з селективним шаром товщиною 0,1 мкм або менше нині виготовляються значною кількістю компаній. Методи пакування мембран в модулі з високою площею поверхні, такі як спіральні, порожнисто-волоконні, капілярні та плоскорамні, також були розвинені, та були проведені дослідження щодо покращення стабільності мембран. До 1980-х, мікрофільтрація, ультрафільтрація, зворотній осмос та електродіаліз були розвиненими промисловими процесами з великими заводами по всьому світі.

Важливим кроком в розвитку мембранних процесів в 1980-ті була поява промислового процесу газорозділення, який був економічно обґрунтований в роботах Хеніса та Тріподі (1981). Першим значним успіхом була мембранна Monsanto Prism для розділення водню, представлена в 1980 році. Протягом декількох років, компанія DOW виготовили систему для відділення азоту від повітря, а компанії Cynara та Separex виготовили систему для виділення діоксиду вуглецю з природного газу. Технології газорозділення швидко розвивалися та розширювалися. Наступне значне зростання можна було побачити в наступні роки. Останнім розвитком 1980-х було представлення GTF, невеликою німецькою інженерною компанією, першої комерційної системи для дегідратації спиртів. Наразі успішно функціонують понад 100 первапораційних заводів з дегідратації етанолу та ізопропанолу. Інші застосування первапорації знаходяться на ранніх комерційних стадіях.

В XXI столітті розвиток мембранних процесів продовжився, промислового значення набув процес прямого осмосу та зворотного електродіалізу.

На сьогодні в хімічній і нафтохімічній промисловості мембранні методи застосовують для розділення азеотропних сумішей, очищенні і концентрування розчинів, очищення чи виділення високомолекулярних сполук з розчинів, що містять низькомолекулярні компоненти тощо. В біотехнології та медичній промисловості – для виділення і очищення біологічно активних речовин, вакцин, ферментів і т. д. В харчовій промисловості – для концентрування фруктових соків, молока, отримання високоякісного цукру тощо. Найбільш широкого застосування мембранні процеси знайшли при обробці води і водних розчинів, очищенню стічних вод.

Процеси розділення газових сумішей використовуються для виділення кисню з повітря, отримання збагаченого киснем повітря, виділення гелію і діоксиду сірки з природного газу тощо.

Розрахунки і накопичений практичний матеріал показують, що застосування напівпроникних мембран може дати значний економічний ефект

в існуючих виробництвах, відкриває широкі можливості для створення принципово нових, простих, малоенергоємних і екологічно чистих технологічних схем.

Наприклад зворотній осмос набув широкого застосування для опріснення природних вод (у тому числі і морських), а також для очищення та знесолення промислових стічних вод. Про це свідчить світова динаміка зростання за останні 30 років продажу зворотно осмотичних мембран, випуску установок та об'ємів води, що опріснюється методом зворотного осмосу. Найбільшими споживачами води, опрісненої методом зворотного осмосу, є країни близького та середнього сходу (Саудівська Аравія, Кувейт, Об'єднані Арабські Емірати) – 60-70% і Північна Америка – 20-17%.

Істотною перевагою методу зворотного осмосу (як і більшості мембранних процесів) є те, що розділення відбувається без фазових переходів і енергія в процесі здебільшого витрачається на створення тиску над розчином та його продавлювання крізь мембрану.

Легко переконатися, що робота продавлювання 1 м³ води за тиску 5,0 МПа ставить близько 4,9 МДж (1,36 кВт·год). Для порівняння зазначимо, що робота випаровування 1 м³ води (за теплоти пароутворення 2260 кДж/кг) становить 2270 МДж (630 кВт·год). Слід врахувати, що робота продавлювання значною мірою залежить від товщини і структури селективного шару мембрани. Сучасні асиметричні композиційні мембрани мають тонкі та ультратонкі селективні шари (до 0,1 мкм), що дають змогу істотно знизити робочі тиски до 1,5-2,5 МПа при збереженні потужності (100 л·м³/год) на рівні класичних зворотно осмотичних мембран. Висока енергетична ефективність обумовила поширення промислового застосування мембранних процесів.

До основних мембранних методів розділення, що досить широко використовуються в різних галузях промисловості, належать зворотній осмос, ультрафільтрація, мікрофільтрація, діаліз, електродіаліз, первапорація, газорозділення. Були розроблені нові мембранні методи: мембранна

дистиляція, електроосмос тощо. В усіх цих процесах розділювана суміш контактує з мембраною – селективним бар'єром між двома фазами.

По суті, мембрана ні що інше, як дискретна, тонка поверхня розділу фаз, що керує проникненням хімічних частинок при контакті з нею. Ця поверхня розділу фаз може бути молекулярно гомогенною, тобто, повністю однорідною в складі та структурі, або вона може бути хімічно чи фізично гетерогенною, наприклад містити отвори чи пори обмежених розмірів, або містити деяку шарувату структуру. Звичайний фільтр відповідає цьому визначенню мембрани але, за традицією, термін фільтр зазвичай обмежується структурою, що розділяє частинки суспензій, більших від 1 до 10 мкм.

Внаслідок особливих властивостей мембран речовина, що пройшла крізь неї, збагачується чи збіднюється одним або декількома компонентами. В ряді випадків процес протікає настільки повно, що продукт практично не містить домішок, які затримуються мембраною. І навпаки, можна отримати в суміші перед мембраною компонент чи компоненти практично без домішок речовин, що проходять крізь мембрану.

Слід зазначити, що речовини, які проникають крізь мембрану в певному перерізі називаються **пенетрантами**, а речовини, які не проходять крізь мембрану – **ретантантами**. Потік пенетрантів, що залишає мембранний апарат має назву – **пермеат**, а потік ретантантів – **ретантат**.

Мембранні процеси характеризуються селективністю та продуктивністю. Селективність процесу зазвичай характеризується величиною коефіцієнта розділення:

$$R = \frac{c_1 - c_2}{c_2} \quad (1.1)$$

де c_1 та c_2 – концентрація речовини в початковій суміші і пермеаті відповідно.

Питома продуктивність (проникність) мембран виражається об'ємом (або масою) пермеату, що отримується при даній рушійній силі за одиницю часу з одиниці площі робочої поверхні мембрани.

1.1.2 Класифікація процесів мембранного розділення. Основні характеристики та відмінності мембранних процесів. Механізми мембранного масопереносу

Мембранні процеси як методи розділення являються достатньо новими. Як вже зазначалося, в середині XX сторіччя мембранна фільтрація не розглядалася як технічно важливий процес розділення. Сьогодні мембранні процеси використовуються широко і сфера їх застосування постійно розширюється. З економічної точки зору межа XX та XIX сторіччя – це перехідний період між розвитком мембранних процесів першого покоління, таких як мікрофільтрація (МФ), ультрафільтрація (УФ), зворотний осмос (ЗО), електродіаліз (ЕД) та діаліз і мембранними процесами другого покоління, таких як газорозділення (ГР), первапорація (ПВ) мембранна дистиляція (МД) і розділення за допомогою рідких мембран (РМ).

Існує багато мембранних процесів, що ґрунтуються на різних принципах розділення або механізмах і можуть бути застосовані для розділення об'єктів різних розмірів – від частинок до молекул. Незважаючи на ці відмінності, всі мембранні процеси мають дещо спільне, а саме мембрану. Схематичне представлення процесу показано на рисунку 1.1.

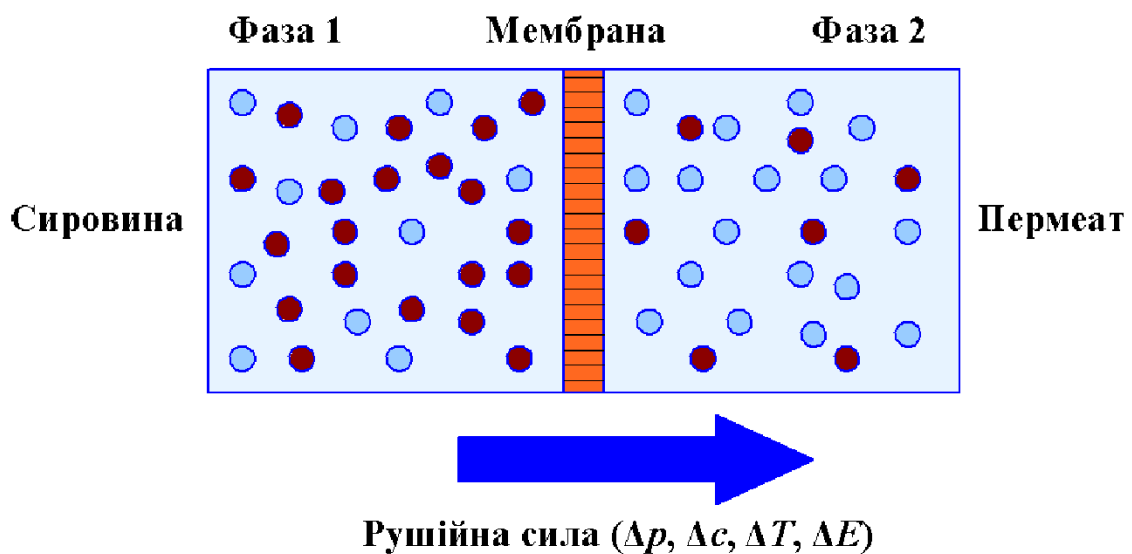


Рисунок 1.1 – Схема двофазної системи, розділеної мембраною

Фазу 1 зазвичай називають сировинною фазою (іноді просто сировиною), в той час як фазу 2 називають пермеатом. Розділення досягається завдяки тому, що один компонент із сировини переноситься через мембрану з більшою швидкістю, ніж інший компонент (або компоненти). Однак, слід мати на увазі, що в загальному випадку мембрана не являється досконалим або ідеально селективно проникним бар'єром.

Мембранні процеси класифікуються за видом основної рушійної сили процесу. **Рушійною силою** мембранних процесів є **градієнт хімічного** чи **електрохімічного потенціалу**. Однак, для технічних розрахунків таких процесів, так само як і для решти обмінних процесів, в якості рушійної сили мембранного процесу приймають градієнт фактору, що визначає швидкість даного процесу, наприклад градієнт тиску, температури, тощо. Отже, основною рушійною силою мембранного процесу може бути:

- градієнт тиску – **баромембранні процеси** (зворотній осмос, нанофільтрація, ультрафільтрація і мікрофільтрація);
- градієнт концентрації – **дифузійно-мембранні процеси** (діаліз, первапорація, мембранне розділення газів, тощо),
- градієнт електричного потенціалу - **електромембранні процеси** (електродіаліз, електроосмос);
- градієнт температури – **термомембранні процеси** (мембранна дистиляція)

В деяких мембранних процесах можливе поєднання декількох вказаних рушійних сил.

В кожному процесі мембранного розділення мембрани служать для часткового розділення сумішей. Мембрана здатна пропускати один компонент швидше за інший, через відмінності фізичних та/або хімічних властивостей мембрани і компонентів розділюваної суміші. Транспорт через мембрану являється результатом впливу рушійних сил на індивідуальний компонент в початковій (сировинній) суміші (фаза 1 на рисунку 1.2).

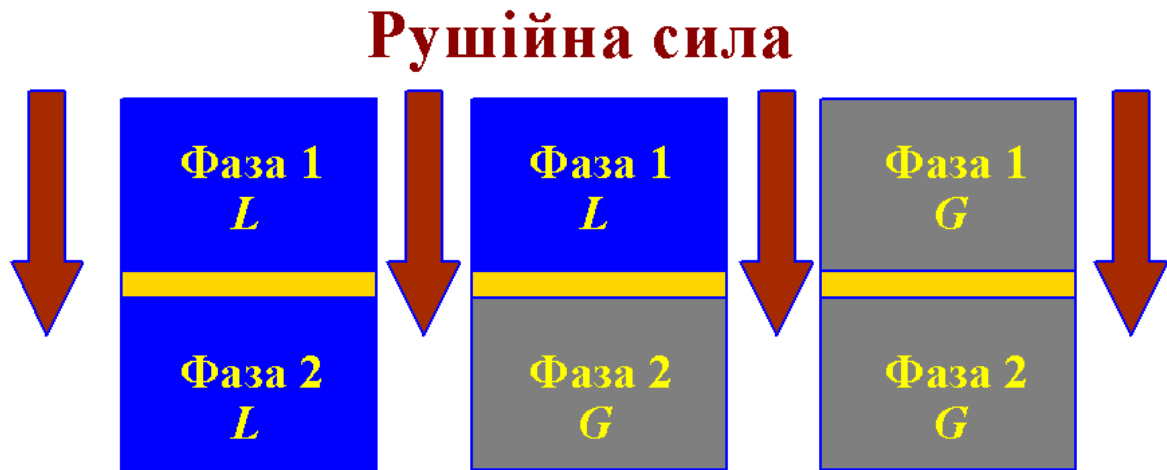


Рисунок 1.2 – Схема фаз, розділених мембраною

У багатьох випадках швидкість перенесення маси через мембрану пропорційна рушійній силі, тобто зв'язок потоків і сил може бути описаний феноменологічним рівнянням виду:

$$J = -A \frac{dX}{dx} \quad (1.2)$$

де A – феноменологічний коефіцієнт, $\frac{dX}{dx}$ – рушійна сила, виражена як градієнт величини X (температури, концентрації тиску) по координаті x , перпендикулярній до поверхні мембрани. Феноменологічні рівняння не обмежуються описом масоперенесення, а також можуть бути використані для описання таких потоків:

- масового (закон Фіка):

$$J_m = -D \frac{dc}{dx} \quad (1.3)$$

- об'ємного (закон Дарсі):

$$J_v = -L_p \frac{dP}{dx} \quad (1.4)$$

- теплового (закон Фур'є):

$$J_h = -\lambda \frac{dT}{dx} \quad (1.5)$$

- механічного (закон Ньютона):

$$J_n = -\nu \frac{dw}{dx} \quad (1.6)$$

- електричного струму (закон Ома):

$$J_i = -\left(\frac{1}{R}\right) \frac{dE}{dx} \quad (1.7)$$

В ролі феноменологічного коефіцієнта, що зв'язує потоки і сили може виступати коефіцієнт дифузії (D), коефіцієнт проникності (L_p), коефіцієнт теплопровідності (λ), кінематичної в'язкості (ν) та питома електропровідність ($1/R$).

При використанні таких рівнянь транспортні процеси вважаються макроскопічними, а мембрана – «чорним ящиком». Введення поняття «структури мембрани» еквівалентне врахуванню тертя чи опору молекулі чи частинці, що проникає крізь мембрану.

Рушійна сила може бути градієнтом тиску, концентрації, електричного потенціалу чи температури. Огляд різних мембранних процесів і рушійних сил наведений в таблиці 1.1. Для опису транспорту чистого компонента, що проникає крізь мембрану можна застосувати лінійні співвідношення. Проте, коли проникає два чи більше компонентів, такі співвідношення в загальному випадку не можуть бути застосовані, оскільки можуть відбуватися явища спряження потоків і сил, що описується законами термодинаміки необоротних процесів.

Крім рушійної сили є ще один фактор, що визначає селективність і потік крізь мембрану – це сама мембрана. Фактично природа мембрани, її структура та матеріал визначають область застосування – від розділення макроскопічних частинок до розділення молекул, ідентичних за розміром чи формою.

Коли потрібно затримати частинки діаметром більше за 100 нм, можна використовувати більш відкриту структуру. Гідродинамічний опір таких мембран низький, і малої рушійної сили (тиску) досить для досягнення великих потоків. Такий мембранний процес називається **мікрофільтрацією**.

Таблиця 1.1 – Деякі мембранні процеси і рушійні сили

Мембранний процес	Фаза 1	Фаза 2	Рушійна сила
Мікрофільтрація	L	L	ΔP
Ультрафільтрація	L	L	ΔP
Зворотній осмос	L	L	ΔP
Пьезодіаліз	L	L	ΔP
Газорозділення	G	G	Δp
Діаліз	L	L	Δc
Осмос	L	L	Δc
Первапорація	L	G	Δp
Електродіаліз	L	L	ΔE
Термоосмос	L	L	ΔT
Мембранна дистиляція	L	L	ΔT

Щоб макромолекули (з молекулярною масою від 10^4 до більш ніж 10^6) видалити з водних розчинів, структура мембрани повинна бути щільнішою, і, відповідно, мембрана буде мати більш високий гідравлічний опір. В такому випадку застосовують більш високі тиски, а процес отримав назву **ультрафільтрація**.

Також можливо розділити низькомолекулярні компоненти з приблизно однаковими компонентами. В таких випадках використовується дуже щільна асиметрична мембрана, що призводить до дуже високого гідродинамічного опору. Такий процес має назву, гіперфільтрація або **зворотній осмос**. При переході від мікрофільтрації через ультрафільтрацію до зворотного осмосу гідродинамічний опір сильно зростає, відповідно потребується більш висока рушійна сила, в той же час потік продукту крізь мембрану і розмір молекул (частинок) сильно зменшується.

Отримуваний потік продукту залежить від застосованих тисків і опорів мембрани. Типові значення тисків і потоків такі:

- мікрофільтрація: $\Delta P=0,1-2$ бар, $J>0,5$ м³/(м³·бар·добу)
- ультрафільтрація: $\Delta P=1-5$ бар, $J=0,1-0,5$ м³/(м³·бар·добу)
- зворотній осмос: $\Delta P=10-100$ бар, $J>0,05$ м³/(м³·бар·добу)

На сьогодні до промислових мембранних процесів відносяться мікрофільтрація, ультрафільтрація і зворотній осмос. Інші мембранні процеси, що входять в цей клас – електродіаліз та газорозділення. **Електродіаліз** – це мембранний процес, в якому рушійною силою мембранного транспорту підтримується різницею електричних потенціалів. Цей процес можна використовувати лише тоді, коли наявні заряджені частинки. Типовою особливістю цього процесу є необхідність використання іонізованих чи заряджених мембран.

Процес **газорозділення** також вже досяг промислової стадії розвитку. В цьому процесі можуть використовуватися два різних типів мембран: щільні мембрани, в яких транспорт реалізується як молекулярна дифузія, і пористі мембрани, в яких діє потік Кнудсена. Промислове використання газорозділення знайшло в процесах вилучення водню. Інші приклади – процеси розділення кисню і азоту, а також метану і вуглекислого газу.

Такі процеси як первапорація, розділення за допомогою рідких мембран і мембранна дистиляція, часто називають мембранними процесам другого покоління. **Первапорація** – це мембранний процес, в якому існує фазовий перехід від рідини в початковій суміші, до пари в пермеаті. Це означає, що в апарат повинна підводитися теплота, що дорівнює теплоті випаровування продукту, що проникає. Перапорація в основному використовується для зневоднення органічних сумішей.

Якщо замість мікропористої використовується щільна гомогенна структура, то такий процес називається **термоосмосом**. Порівняно з мембранною дистиляцією в цьому випадку немає фазового переходу, і характеристики розділення в цьому випадку інші.

Коли рушійною силою служить різниця концентрацій з різних боків гомогенної мембрани. Цей процес називається **діалізом**. Найбільш важливе застосування діалізу – в області медицини для лікування хворих на ниркову недостатність. Перенесення здійснюється за допомогою дифузії, а розділення

досягається завдяки різній швидкості дифузії через різницю молекулярної маси.

У вище описаних процесах використовуються тверді (полімерні, іноді керамічні чи скляні) мембрани. Розділення також може досягатися при транспорті через **рідку плівку**, в якій один з компонентів розчину переноситься за допомогою пасивної дифузії. Цей процес часто посилюється додаванням розчинного специфічного переносника, який сприяє транспорту. Рідким мембранам останнім часом приділяється велика увага, оскільки завдяки їм можуть бути вирішені досить специфічні проблеми розділення.

Всі зазначені процеси уже застосовуються на практиці або існують хороші перспективи для досягнення такого застосування. В той же час існує ряд мембранних процесів, котрі використовуються обмежено чи взагалі не становлять економічний інтерес.

Мембранні процеси відрізняються також і типом використовуваних мембран. Основні типи мембран показані на рисунку 1.3.

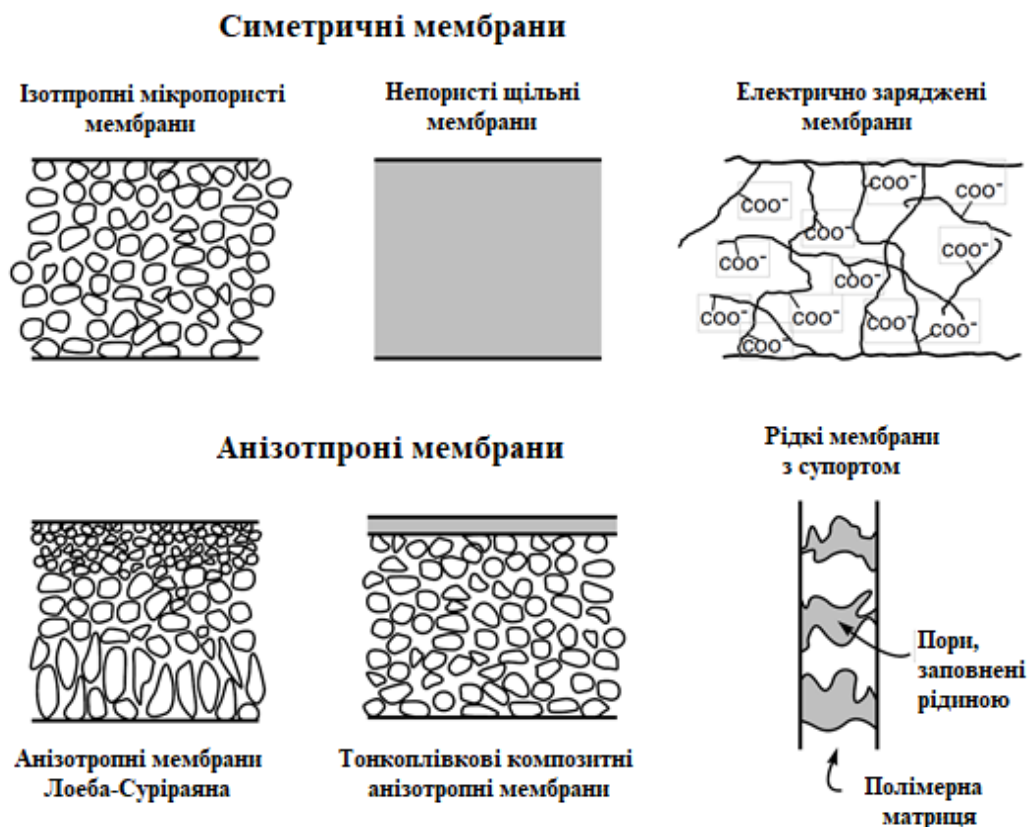


Рисунок 1.3– Схематичні зображення головних типів мембран

За структурою мембрано розрізняють **ізотропні мембрани** та **анізотропні мембрани**, а також **мікропористі і гомогенні**.

Мікропористі мембрани (ізотропні) дуже схожі в структурі і роботі на традиційні фільтри. Вони мають жорстку структуру з великою кількістю порожнин з довільно розподіленими взаємопов'язаними порами. Однак ці пори відрізняються від пор у традиційних фільтрів, оскільки є надзвичайно малими, порядку 0,01 – 10 мкм в діаметрі. Всі частинки, більші за найбільші пори повністю відділяються мембраною. Частинки, менші за найбільші пори, але більші за найменші пори частково відділяються мембраною, відповідно до розподілення пор в мембрані. Частинки, значно менші за найменші пори, будуть проходити крізь мембрану. Тобто, розділення розчинених речовин мікропористими мембранами в основному є функцією розподілення молекулярного розміру та розмірів пор. Взагалі, лише молекули, що суттєво відрізняються в розмірі можуть ефективно розділятися мікропористими мембранами, наприклад в ультрафільтрації та мікрофільтрації.

Непористі, щільні мембрани (ізотропні) містять щільну плівку, через яку пенетранти переносяться за рахунок дифузії під дією рушійної сили у формі градієнта тиску, концентрації або електричного потенціалу. Розділення різних компонентів суміші прямо відноситься до їх відносних швидкостей перенесення в середині мембрани, яка визначається їх коефіцієнтами дифузії та розчинності в матеріалі мембрани. Отже, непористі, щільні мембрани можуть розділяти пенетранти однакових розмірів, якщо їх концентрація в матеріалі мембрани (тобто їх розчинність) суттєво відрізняється. Більшість газороздільних, первапораційних та зворотноосмотичних мембран являються непористими. Зазвичай такі мембрани мають анізотропну структуру для збільшення величини потоку.

Електрично заряджені мембрани можуть бути щільними або мікропористими, але найчастіше вони мікропористі з дуже тонкими порами, зі стінками пор, що несуть фіксовані позитивно або негативно заряджені іони. Мембрани з фіксованими позитивними іонами відносяться до аніонообмінних

мембран оскільки вони зв'язують аніони в оточуючому полі. Аналогічно, мембрани, що містять фіксовані негативно заряджені іони називаються катіонообмінними мембранами. Розділення з зарядженими мембранами досягається в основному виключенням іонів з однаковими структурами, як і в іонів, фіксованих в структурі мембрани, та в значно меншій мірі розміром пор. На розділення впливає заряд і концентрація іонів в розчині. Наприклад, моновалентні іони відділяються менш ефективно за двовалентні іони та в розчинах з високою іонною силою селективність зменшується. Електрично заряджені мембрани використовуються для обробки розчинів електролітів електродіалізом.

Швидкість перенесення частинок через мембрану є обернено пропорційна товщині мембрани. Високі швидкості перенесення є бажаними в процесах мембранного розділення з економічних причин, отже, мембрани повинні бути настільки тонкими, наскільки це можливо. Традиційні технології виготовлення плівок обмежують виробників механічною міцністю. Розвиток нових методів виготовлення мембран для виготовлення анізотропних мембранних структур було одним з найважливіших проривів в мембранній технології протягом останніх 50 років. *Анізотропні* мембрани містять надзвичайно тонкий поверхневий шар, який підтримується значно товщою пористою підструктурою. Поверхневий шар та його підструктура можуть бути сформовані в одну операцію або окремо. В композитних мембранах шари зазвичай виготовлені з різних полімерів. Властивості щодо розділення та швидкості перенесення мембрани виключно визначаються поверхневим шаром, підструктура функціонує лише як механічний супорт. Переваги вищих потоків, що забезпечуються анізотропними мембранами є настільки великими, що майже всі комерційні процеси використовують такі мембрани.

Досі при розгляді мембран вважалося, що матеріалами мембран є органічні полімери і, насправді, переважна більшість мембран є полімерними. Однак, в останні роки, зростає інтерес до мембран, що виготовлені з менш традиційних матеріалів. Керамічні мембрани, спеціальний клас мікропористих

мембран, використовується для ультрафільтрації та мікрофільтрації для яких вимагається опір розчиненню та термічна стійкість. Щільні металеві мембрани, зокрема паладієві мембрани, розглядаються для розділення водню, та підтримувані рідких плівок були розроблені для транспорту, полегшеного носієм. Також були спроби виготовити мембрани з дерева.

2 Мембранні процеси

2.1 Баромембранні процеси

2.1.1 Баромембранні процеси. Осмос. Зворотній Осмос

Для концентрування чи очищення розбавлених водних розчинів широко використовуються мембранні процеси, що протікають під дією перепаду тиску або баромембранні процеси. Розмір частинки чи молекули, а також хімічні властивості розчиненої речовини визначають структуру мембрани, тобто розмір пор, їх розподілення за розміром, котрі необхідні для розділення даної суміші. Різні мембранні процеси можна класифікувати за розміром розділюваних частинок розчиненої речовини і, відповідно, за структурою використовуваних мембран. До таких процесів належать мікрофільтрація, ультрафільтрація та зворотній осмос. Схема цих процесів наведена на рисунку 2.1.

Під впливом рушійної сили, тобто прикладеного тиску, розчинник і молекули деяких розчинених речовин проникають через мембрану, тоді як інші молекули чи частинки в різній мірі затримуються мембраною (точніше, не проходять крізь неї). При переході від мікрофільтрації до ультрафільтрації і зворотного осмосу розміри (молекулярна маса) відділюваних частинок чи молекул зменшуються і, відповідно, розмір пор мембрани також необхідно зменшувати. Це призводить до збільшення опору масо переносу. Відповідно необхідно прикладати більший тиск. Проте між окремими процесами не існує різких границь. Схематично межі розмірів частинок, що відділяються в кожному з цих процесів показані на рисунку 2.2.

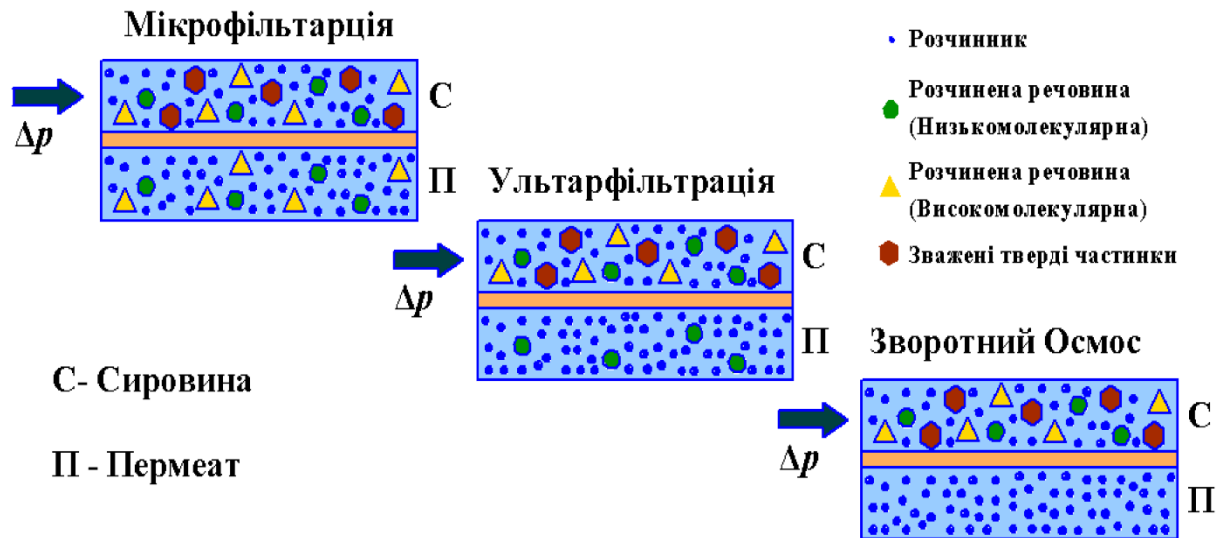


Рисунок 2.1 – Баромембранні процеси



Рисунок 2.2 – Розміри молекул розчинених речовин, що відділяються в баромембранних процесах

Можна охарактеризувати різні процеси за структурою мембран. При мікрофільтрації вся товщина мембрани дає вклад в опір перенесенню, особливо при використанні симетричних пористих мембран. Товщина мембрани може варіюватися від 10 мкм до 150 мкм і більше. При ультрафільтрації і зворотному осмосі використовують асиметричні мембрани, в яких тонкий, відносно щільний верхній шар (товщиною 0,1-1,0 мкм) нанесений на підложку з пористою структурою (товщиною 50-150 мкм). Гідравлічний опір практично повністю локалізується в верхньому шарі, тоді як нижній шар виконує лише функцію супорту. Потік через ці мембрани

обернено пропорційний ефективній товщині, а, оскільки мембрани мають асиметричну структуру з товщиною верхнього шару менше 1 мкм, такі мембрани можуть представляти інтерес з економічної точки зору. Порівняння цих процесів наведено в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Порівняння різних баромембранних процесів

Характеристика	Процес		
	Мікрофільтрація	Ультрафільтрація	Зворотній осмос
Об'єкти розділення	Частинки (бактерії, дріжджі)	Макромoleкули (білки)	Низькомолекулярні розчинені речовини – солі, цукри
Осмотичний тиск	Дуже низький	Дуже низький	Високий (5-25 бар)
Робочий тиск	до 2 бар	до 10 бар	до 60 бар
Морфологія мембран	Гомогенні	Асиметричні	Асиметричні
Товщина робочого шару	10-150 мкм	0,1-1,0 мкм	0,1-1,0 мкм
Критерій розділення	За розміром частинок	За розміром частинок	Різниця в коефіцієнтах розчинення і дифузії

В основі баромембранних процесів лежить явище **осмосу** – *самовільного проникнення розчинника через мембрану до встановлення рівноваги*. Важливим параметром при цьому є величина **осмотичного тиску**.

Осмотичний тиск виникає при контакті двох розчинів різних концентрацій (або розчину і чистого розчинника) через мембрану, яка проникна для молекул розчинника і не непроникна для розчиненої речовини. Така ситуація схематично ілюструється на рисунку 2.3. Мембрана розділяє дві рідкі фази: концентровану фазу 1 і розбавлену – 2.

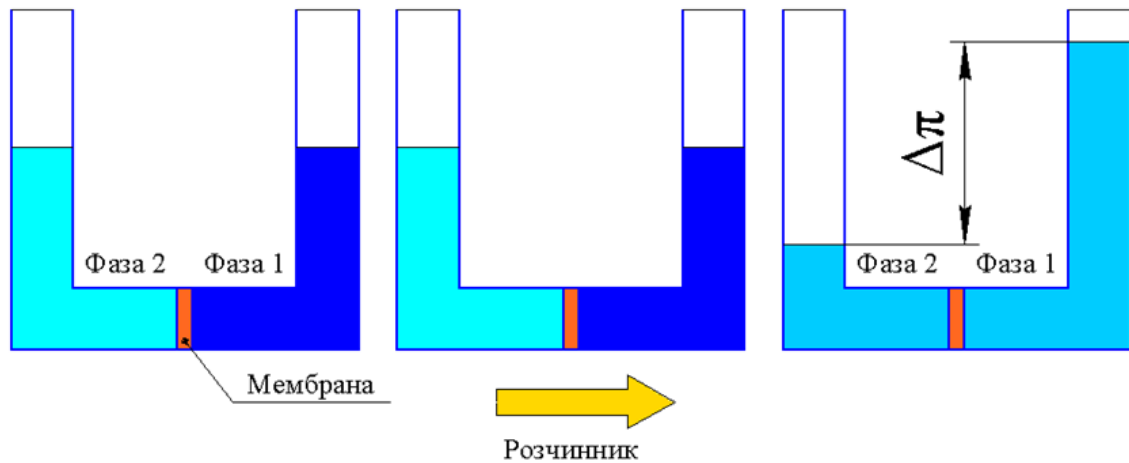


Рисунок 2.3 – Схема осмотичних процесів

При ізотермічних умовах хімічний потенціал розчинника в концентрованій (фазі 1) виражається формулою

$$\mu_{i,1} = \mu_{i,1}^0 + RT \ln(a_{i,1}) + V_i P_1 \quad (2.1)$$

В той же час хімічний потенціал розбавленої фази (фазі 2) має вигляд:

$$\mu_{i,2} = \mu_{i,2}^0 + RT \ln(a_{i,2}) + V_i P_2 \quad (2.2)$$

Молекули розчинника в розбавленій фазі мають більш високий хімічний потенціал, ніж молекули в концентрованій фазі (оскільки $a_{i,1}$ або $\ln(a_{i,1})$ більше $a_{i,2}$ або $\ln(a_{i,2})$). Різниця хімічних потенціалів буде викликати потік молекул розчинника з розбавленої фази (високий хімічний потенціал) в концентровану фазу (низький хімічний потенціал), як показано на рисунку 2.3. Цей процес триватиме доки не настане осмотична рівновага тобто до досягнення рівності хімічних потенціалів молекул розчинника в обох фазах.

$$\mu_{i,1} = \mu_{i,2} \quad (2.3)$$

Комбінація рівнянь (2.1), (2.2) та (2.3) дає вираз:

$$RT(\ln(a_{i,1}) - \ln(a_{i,2})) = (P_1 - P_2)V_i = \Delta\pi \quad (2.4)$$

Різниця гідростатичного тиску $(P_1 - P_2)$ називається різницею осмотичних тисків $\Delta\pi$ ($\Delta\pi = \pi_1 - \pi_2$). Якщо з одного боку мембрани

знаходиться чистий розчинник, тобто $a_i = 1$, то рівняння (2.4) може бути записане:

$$\pi = -\frac{RT}{V_i} \ln(a_{i,2}) \quad (2.5)$$

Для малих концентрацій розчиненої речовини ($\gamma_i \approx 1$) рівняння (2.5) ще більше спрощується з урахуванням закону Рауля:

$$\ln(a_i) = \ln(\gamma_i x_i) \approx \ln(x_i) \approx \ln(1 - x_j) = -x_j \quad (2.6)$$

$$\pi = \frac{RTx_j}{V_i} \quad (2.7)$$

Для розбавленого розчину $x_j \approx n_j / n_i$, тому:

$$\pi \cdot n_i \cdot V_i = n_j RT \quad (2.8)$$

або

$$\pi \cdot V_i = n_j RT \quad (2.9)$$

Оскільки $V_i \approx V$ (для розбавлених розчинів) і $n_j / V = c_j / M$, то

$$\pi = c_j RT / M \quad (2.10)$$

Це просте співвідношення між осмотичним тиском і концентрацією розчиненої речовини називається рівнянням Вант-Гоффа. Можна бачити, що осмотичний тиск пропорційний концентрації і обернено пропорційний молекулярній масі. Якщо розчинена речовина дисоціює чи утворює асоціати рівняння (2.10) необхідно модифікувати. При дисоціації число молів зростає (осмотичний тиск також зростає) в той же час як при асоціації молекул число молей знижується (осмотичний тиск знижується). Результати розрахунків за рівнянням (2.10) показують, що осмотичним тиском можна знехтувати при розгляді процесів мікрофільтрації і ультрафільтрації, в той же час його необхідно враховувати при розгляді зворотного осмосу. Суттєве відхилення від закону Вант Гоффа спостерігається у випадку розчинів високомолекулярних речовин.

В XIX-XX сторіччі осмос не розглядався як процес, що може мати промислове застосування і його закономірності вивчалися для розвитку зворотного осмосу. Однак в XXI сторіччі були *осмос* або *прямий осмос* почав застосовуватися, хоча і в обмеженому обсязі, як самостійний процес в очищенні води (зокрема так звані мішки для вилучення) та в фармацевтичній промисловості (так звані осмотичні насоси). В цілому прямий осмос застосовується для обробки стічних вод та очищення води, знесолення морської води, фармацевтиці та генеруванні енергії.

Як вже зазначалося, *зворотній осмос* застосовується, коли необхідно відділити від розчинника низькомолекулярні розчинені речовини, наприклад неорганічні солі чи органічні молекули, наприклад глюкозу. Для цього процесу необхідні щільні мембрани з більшим гідродинамічним опором. Мембрани для зворотного осмосу іноді розглядають, як проміжні між мембранами з відкритими порами (мікрофільтраційними і ультрафільтраційними) і щільними непористими мембранами (для первапорації чи газорозділення). Внаслідок високого гідродинамічного опору необхідно прикладати більш високі тиски для проходження певної кількості розчинника. Крім того, розчини низькомолекулярних речовин мають більш високий осмотичний тиск, ніж у випадках високомолекулярних речовин. Наприклад осмотичний тиск морської води становить 25 бар.

На рисунку 2.4 представлена схема процесу зворотного осмосу.

Мембрана проникна для розчинника (води) і непроникна для розчиненої речовини (солі). Як видно з рисунку 2.7 вода тече з розбавленого розчину в концентрований, якщо тиск концентрованого розчину менший за осмотичний, тобто відбувається явище осмосу. В тому випадку, коли прикладений до концентрованого розчину тиск буде перевищувати осмотичний процес буде протікати в зворотному напрямку – розчинник буде переходити з концентрованого розчину в розведений. Тобто буде відбуватися відділення розчинника від розчиненої речовини (знесолювання). Такий процес отримав

назву зворотній осмос. Було запропоновано декілька механізмів зворотного осмосу, які будуть розглянуті пізніше.

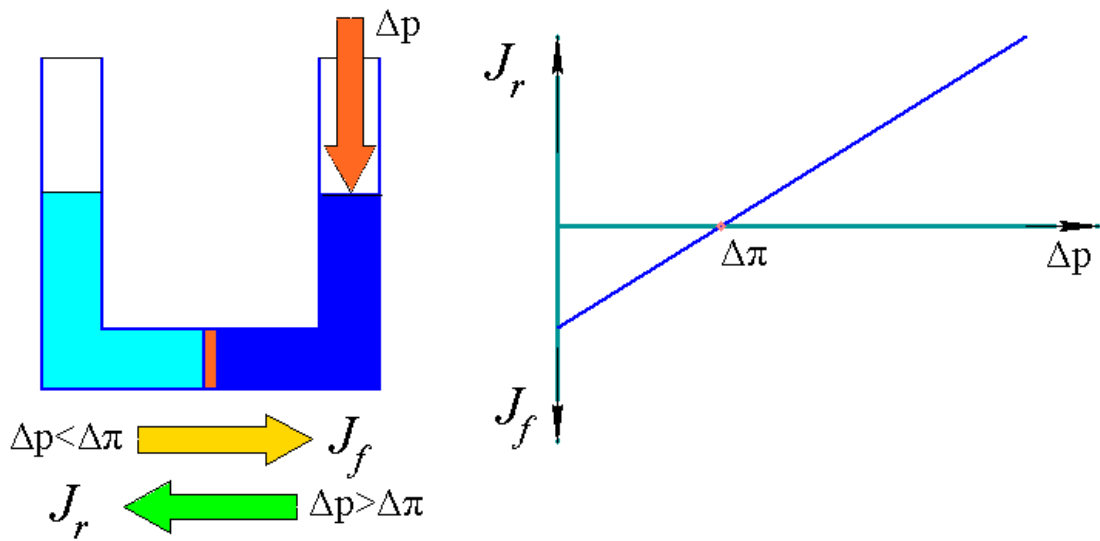


Рисунок 2.4 – Прямий і зворотній осмос

В принципі, зворотній осмос може мати широкий спектр використання, які можна класифікувати як очищення розчинника (в цьому випадку продуктом є пермеат) і концентрування розчиненої речовини (в цьому випадку продукт – ретантат).

Основним використанням зворотного осмосу є очищення води, головним чином знесолювання солонуватих вод і особливо морської води з метою отримання питної води. Концентрація солі в солонуватих водах становить 1-5 г/л, а в морській воді приблизно 35 г/л. Іншою важливою галуззю застосування зворотного осмосу є виробництво ультрачистої води для напівпровідникової промисловості.

Зворотній осмос використовується на стадії концентрування особливо широко в харчовій промисловості (концентрація фруктових соків, цукру, кави), в гальванічній технології (для концентрування стічних вод) і в молочній промисловості (наприклад концентрування молока в початкових стадіях виробництва сиру).

2.1.2 Моделі та механізми зворотного осмосу

Для описання процесу зворотного осмосу було запропоновано багато моделей та механізмів. Деякі з них дійсно або відносно просто описують ідею, тоді як інші набагато складніші і вимагають складних методів розрахунку. Моделювання процесу є дуже важливим для проектування систем зворотного осмосу. Моделі, що передбачають характеристики розділення, також мінімізують кількість дослідів, які необхідно провести, для визначення характеристик окремих систем.

Моделі процесу зворотного осмосу можна розділити на 3 групи: моделі термодинаміки необоротних процесів (такі як Кедема–Качальського та Шпішлера-Кедема), непористі або гомогенні мембранні моделі (такі як розчинно-дифузійна, недосконала розчинно-дифузійна та розвинена розчинно-дифузійна) та пористі моделі (тонкопориста модель, модель вибіркової сорбції та капілярного потоку та поверхневих сил і потоку в порах). Теорії заряджених мембран можуть бути використані для опису нанофільтраційних мембран, які часто негативно заряджені. Ці моделі (такі як модель виключення Доннана та розширена модель Нернста-Планка) включають електростатичний ефект. При цьому розгляд процесу зосереджується на розгляді верхнього тонкого шару асиметричних та композиційних мембран, оскільки це визначає проникність і селективність більшості мембран. Також, більшість моделей мембран припускають рівновагу або усталені умови в мембрані.

Фундаментальна різниця існує між допущеннями гомогенних і пористих мембранних моделей. Гомогенні моделі припускають, що мембрана є непориста, тобто перенесення речовини відбувається між вузлами полімеру за рахунок дифузії. Пористі моделі припускають, що перенесення відбувається через пори активного шару. В результаті перенос здійснюється як дифузією, так і конвекцією. Оскільки в окремих випадках обидві моделі успішно описують процес, питання структури зворотно осмотичних мембран

залишається відкритим. На разі не існує методу однозначно дати відповідь на це питання.

Моделі незворотної термодинаміки

Деякі з найперших моделей зворотного осмосу базувалися на принципах термодинаміки необоротних процесів. При цьому допускається, що мембрана близька до рівноваги і потоки можуть бути описані феноменологічними співвідношеннями. Однією з найперших моделей була *модель Кедема-Качальського*:

$$J_w = L_p (\Delta p - \sigma \cdot \Delta \pi) \quad (2.11)$$

$$J_s = \omega \cdot \Delta \pi + (1 - \sigma) \cdot C_m J_w \quad (2.12)$$

де L_p , ω та σ є функціями феноменологічних коефіцієнтів та середньологарифмічне значення концентрації розчиненої речовини в мембрані (C_m). Коефіцієнт розділення представляє поєднання потоків розчинника і розчиненої речовини через мембрану. Було отримане вираз для відділення розчиненої речовини у вигляді:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{\sigma} + \left(\frac{L_\pi}{L_p} + \sigma^2 \right) \left(\frac{L_p}{\sigma} \right) \pi_F \frac{1}{J_w} \quad (2.13)$$

де L_π визначається із співвідношення:

$$\omega = \left(\frac{L_\pi}{L_p} - \sigma^2 \right) \cdot C_m \cdot L_p \quad (2.14)$$

Недоліком моделі Кедема-Качальського є те, що коефіцієнти в рівняннях (2.11)–(2.14) є функціями концентрації.

Щоб уникнути залежності від параметрів переносу Шпіглер і Кедем виразили локальне проникнення води і розчиненої речовини та коефіцієнт розділення і потім представили потоки наступним чином:

$$J_w = -P_w \left(\frac{dp}{dz} - \sigma \frac{d\pi}{dz} \right) \quad (2.15)$$

$$J_s = -P_s \frac{dC_m}{dz} + (1 - \sigma) C_m J_w \quad (2.16)$$

Рівняння (2.15) та (2.16) можуть бути проінтегровані у вигляді:

$$\frac{1}{R} = \frac{1 - \sigma \exp\left(- (1 - \sigma) \frac{\delta J_w}{P_s}\right)}{\sigma \left[1 - \sigma \exp\left(- (1 - \sigma) \frac{\delta J_w}{P_s}\right) \right]} \quad (2.17)$$

Модель Шпеглера-Кедема знайшла широке застосування для описання та аналізу процесу мембранного розділення.

Хоча термодинаміка незворотних процесів може описати перенесення в зворотноосмотичних мембранах, головним недоліком цих моделей є те, що мембрана розглядається як «чорний ящик», тобто ці моделі не передбачають розгляду внутрішнього перенесення в мембранах. В результаті моделі на основі термодинаміки нерівноважних процесів не дуже корисні для оптимізації розділення, що базується на структурі та властивостях мембрани. Також ці моделі не можуть адекватно описати потік води для деяких розчинених речовин, зокрема, для деяких розбавлених розчинів органічних речовин потоки води виявляються значно меншими, ніж це передбачається за моделлю Кедема Качалького.

Моделі, що базується на дифузії

Розчинно-дифузійна модель

Ця модель базується на дифузії розчинника і розчиненої речовини крізь мембрану. В моделі робляться наступні припущення:

1. ЗО-мембрана має гомогенний непористий поверхневий шар
2. Розчинник і розчинена речовина розчиняється в мембрані і кожна з них дифундує через мембрану;
3. Дифузія розчинника і розчиненої речовини непов'язані і відбуваються під дією градієнта хімічних потенціалів.
4. Ці градієнти є результатом різниці тисків і концентрацій через мембрану.

Різниця в розчинності та коефіцієнті дифузії розчинника і розчинної речовини в мембрані сильно впливає на величину потоку і характеристик розділення.

Схема до пояснення моделі наведена на рисунку 2.5.

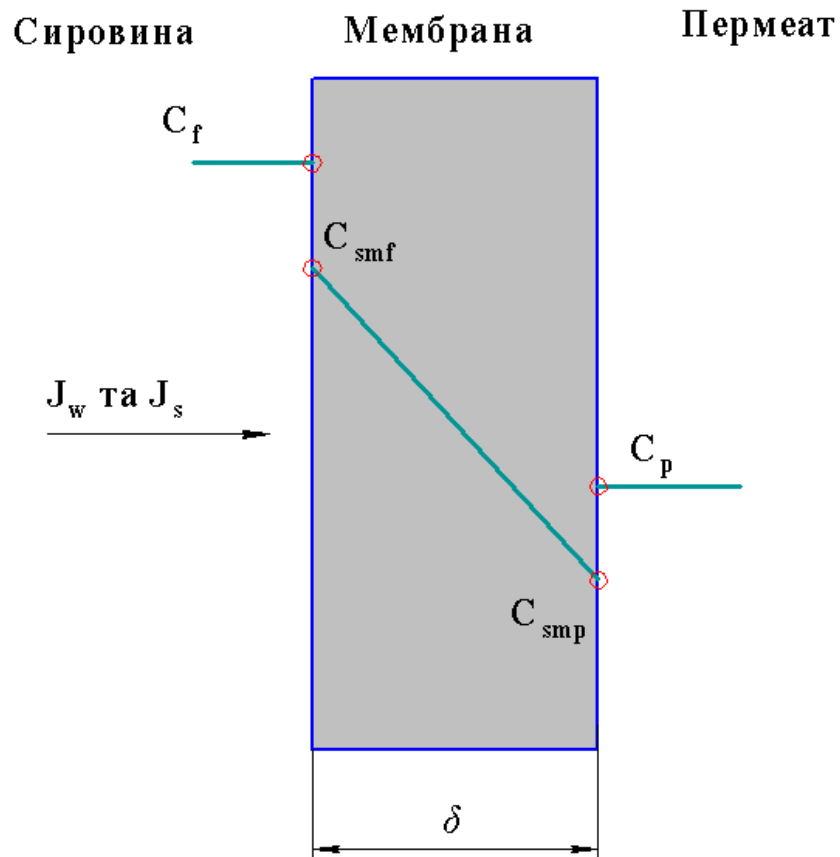


Рисунок 2.5 – Схема мембрани згідно розчинно-дифузійної моделі

Перенесення води через мембрану відбуваються лише за рахунок дифузії, тому може бути описане законом Фіка:

$$J_w = -D_{wm} \frac{dC_m}{dz} \quad (2.18)$$

де C_m – концентрація води в мембрані, D_{wm} – коефіцієнт дифузії води в мембрані. Припускаючи, що розчин води в мембрані відповідає закону Генрі, отримуємо:

$$d\mu_w = -R_g T d(\ln(C_{wm})) = -R_g T \frac{dC_{wm}}{C_{wm}} \quad (2.19)$$

Підставляючи рівняння (2.19) в рівняння (2.18) отримуємо:

$$J_w = \frac{D_{wm} C_{wm}}{R_g T} \cdot \frac{d\mu_w}{dz} \approx \frac{D_{wm} C_{wm}}{R_g T} \cdot \frac{\Delta\mu_w}{\delta} \quad (2.20)$$

Зміну хімічного потенціалу розчиненої в мембрані води можна виразити таким чином:

$$\Delta\mu_w = R_g T \ln(\Delta a_w) + \bar{V}_w \Delta p \quad (2.21)$$

де \bar{V}_w – парціальний молярний об'єм води. Припускаючи, що \bar{V}_w суттєво не змінюється з тиском, осмотичний тиск буде визначатися:

$$\pi = -\frac{R_g T}{\bar{V}_w} \ln(a_w) \quad (2.22)$$

що підстановкою в рівняння (2.21) дає:

$$\Delta\mu_w = -\bar{V}_w \Delta\pi + \bar{V}_w \Delta p = \bar{V}_w (\Delta p - \Delta\pi) \quad (2.23)$$

Комбінуючи рівняння (2.20) та (2.23) отримуємо вираз для потоку води у вигляді:

$$J_w = \frac{D_{wm} C_{wm} \bar{V}_w}{R_g T \delta} (\Delta p - \Delta\pi) \equiv A (\Delta p - \Delta\pi) \quad (2.24)$$

де A – коефіцієнт проникнення води.

Для потоку розчиненої речовини припускається, що різниця хімічного потенціалу від дії тиску нехтовно мала, тому рушійною силою процесу майже повністю є різниця концентрацій. З закону Фіка, потік розчиненої речовини дорівнює:

$$J_s = -D_{sm} \frac{dC_m}{dz} \approx D_{sm} \frac{\Delta C_m}{\delta} \quad (2.25)$$

де ΔC_m – різниця концентрації розчиненої речовини через мембрану та D_{sm} – коефіцієнт дифузії розчиненої речовини в мембрані. Концентрація розчиненої речовини відноситься до початкової концентрації та концентрації в пермеаті коефіцієнтом розподілення, який приймається незалежним від концентрації:

$$K_{sm} = \frac{C_{smf}}{C_f} = \frac{C_{smp}}{C_p} \quad (2.26)$$

З урахуванням цього отримуємо:

$$J_s = \frac{D_{sm} K_{sm}}{\delta} (C_f - C_p) \equiv B(C_f - C_p) \quad (2.27)$$

де B – коефіцієнт проникнення розчиненої речовини. Використовуючи співвідношення для потоку розчинника та розчиненої речовини, відділення розчинника, згідно розчинно-дифузійної моделі може бути виражене:

$$\frac{1}{R} = 1 + \left(\frac{B}{A} \right) \left(\frac{1}{\Delta p - \Delta \pi} \right) \quad (2.28)$$

Рівняння (2.28) показує, що при збільшенні тиску, коефіцієнт розділення наближається до одиниці. Порівняння рівнянь (2.24) і (2.27), отриманих згідно розчинно-дифузійної моделі та рівнянь (2.11) та (2.12), згідно моделі Кедема-Качальського, показує, що вони еквівалентні для мембран з ідеальним відділенням розчиненої речовини.

Принциповою перевагою цієї моделі є те, що потрібно лише два параметри для характеристики мембранної системи. Через це вона широко застосовувалася як для розчинів органічних речовин, так і для розчинів неорганічних речовин. Проте ця модель обмежена і дає адекватні результати для мембран з малою концентрацією води. Причинами відхилення від результатів дослідів є те, що неповно описується мембранний шар і не враховані потоки через пори та взаємодія мембрани з розчином.

Модель недосконалої сорбції і дифузії

Ця модель є модифікацією розчинно-дифузійної моделі, що враховувала потік через пори як додаток до дифузії компонентів розчину через мембрану як механізм перенесення. Ця модель припускає що можуть бути невеликі недосконалості або дефекти на поверхні мембрани, через які може відбуватися потік.

Загальний потік води через мембрани виражається у вигляді:

$$N_w = K_1(\Delta P - \Delta \pi) + K_2 \Delta p = J_w + K_2 \Delta p \quad (2.29)$$

де K_2 – поєднуючий коефіцієнт, що описує потік в порах. Перший доданок в рівнянні (2.29) враховує дифузійний потік (K_1 – еквівалент

коефіцієнту проникнення води), тоді як другий доданок є внеском потоку в порах до потоку води.

Загальний потік розчиненої речовини визначається:

$$N_s = K_3(C_f - C_p) + K_2\Delta p = J_s + K_2\Delta p \quad (2.30)$$

Параметр K_3 – коефіцієнт проникнення розчиненої речовини, тоді, як другий доданок рівняння (2.30) враховує потік розчиненої речовини в порах.

Відділення для цієї моделі може бути представлене у вигляді:

$$\frac{1}{R} = 1 + \left(\frac{K_3}{K_1} \right) \left(\frac{1}{\Delta p - \Delta \pi} \right) + \left(\frac{K_2}{K_1} \right) \left(\frac{\Delta p}{\Delta p - \Delta \pi} \right) \quad (2.31)$$

В багатьох випадках ця модель дає добру збіжність з результатами експериментів, однак має два основні недоліки. Вона включає три параметри, значить має розв'язуватися нелінійною регресією, а параметри, що описують систему зазвичай залежать від концентрації та тиску. Крім того, для деяких розчинів органічних речовин спостерігається нижчий потік, ніж передбачається моделлю.

Розвинена розчинно-дифузійна модель

В 1980-му році було встановлено, що розчинно-дифузійна модель не пояснює негативне відділення розчиненої речовини, виявлене для деяких органічних сполук, тому була сформульована розвинена-розчинно-дифузійна модель. Було відмічено, що розчинно-дифузійна модель не враховує, можливу залежність від тиску хімічного потенціалу розчиненої речовини, який нехтовно малий для органічних солей, може бути важливим для органічних розчинів. З урахуванням залежності від тиску, хімічний потенціал виражається:

$$\Delta \mu_s = R_g T \ln \left(\frac{C_f}{C_p} \right) + \bar{V}_s \Delta p \quad (2.32)$$

З використанням рівняння (2.32) потік розчиненої речовини може бути записаний у вигляді:

$$J_s = \frac{D_{sm} K_{sm}}{\delta} (C_f - C_p) + L_{sp} \Delta p \quad (2.33)$$

де L_{sp} представляє параметр, що характеризує потік розчиненої речовини через різницю тисків через мембрану.

Коефіцієнт розділення виражається у вигляді:

$$\frac{1}{R} \left[1 - \frac{L_{sp}}{AC_f} \left(1 - \frac{\Delta\pi}{\Delta p} \right) \right] = 1 + \frac{B}{A(\Delta p - \Delta\pi)} \quad (2.34)$$

Варто відмітити, що в більшості моделей рівняння, що описують потоки речовин через мембрани мають однакову загальну форму. Однак вони були отримані з використанням фундаментально різних принципів.

Було встановлено, що негативне відділення фенолу ацетат-целюлозними мембранами було адекватно описані розвиненою розчинно-дифузійною моделлю. Однак, ця модель не набула широкого поширення для моделювання зворотного осмосу. Також, не пояснює значного зменшення потоку води для деяких розбавлених органічних систем.

Порові моделі

Модель вибіркової сорбції і порового потоку

Ця модель припускає, що механізм розділення визначається поверхневими явищами та потоком через пори в ЗО мембранах. На відміну від розчинно-дифузійної моделі мембрана приймається мікропористою. Згідно цієї моделі активний шар мембрани має особливі хімічні властивості, такі як вибірково сорбцію розчинника або вибіркоче відштовхування розчиненої речовини. В результаті шар майже чистого розчинника є вибірково сорбованим на поверхні та в порах мембрани. Перенесення розчинника відбувається через капіляри пор під дією тиску.

Потік води згідно цієї моделі визначається за залежністю:

$$N_w = A \{ \Delta p - [\pi(x_f) - \pi(x_p)] \} \quad (2.35)$$

де A – константа проникнення чистої води і $\pi(x)$ представляє осмотичний тиск з боку початкового розчину або пермеату як функцію мольної частки. Потік розчиненої речовини виражається у вигляді:

$$N_s = \frac{D_{sp} K_D C_t}{\delta} (x_f - x_p) \quad (2.36)$$

де K_D – коефіцієнт розподілення розчиненої речовини з боку сировини до пори мембрани та D_{sp} – коефіцієнт дифузії розчиненої речовини в порах.

Відділення розчиненої речовини визначається за залежністю:

$$\frac{1}{R} = 1 + \frac{D_{sp} K_D C_t}{\delta} \frac{1}{A \{ \Delta p - [\pi(x_f) - \pi(x_p)] \}} \quad (2.37)$$

Слід відмітити, що форми наведених рівнянь аналогічні до вище розглядуваних моделей, але концептуальне значення параметрів суттєво відрізняється. Ці рівняння були використані для аналізу перенесення для великої кількості розчинених речовин та мембран. Однак, так само як і для моделі розчинення дифузії, падіння потоку води, що спричиняється деякими розбавленими органічними речовинами, а також відділення для деяких розчинених речовин, не описується цією моделлю.

Тонко-порова модель

Ця модель припускає, що перенесення відбувається за рахунок в'язкої течії через однорідні пори мембрани, а перенесення відбувається конвекцією і дифузією.

При розгляді цієї моделі, баланс прикладених сил та сил тертя в порі мембрани записується у вигляді:

$$F_s = -(F_{sw} + F_{sm}) \quad (2.38)$$

де F_s – рушійна сила для перенесення розчиненої речовини під дією градієнта хімічного потенціалу; F_{sw} – сила тертя між розчиненою речовиною і водою; F_{sm} – сила тертя між розчиненою речовиною і порами мембрани.

Підставивши в рівняння (2.38) вирази для кожної з сил, отримуються диференціальні рівняння, розв'язанням яких можна отримати рівняння для розрахунку коефіцієнта розділення:

$$R = 1 - \frac{\exp\left(u \cdot \tau \delta \frac{x_{sw}}{R_g T}\right)}{1 + \frac{b}{K_D} \left[\exp\left(u \cdot \tau \delta \frac{x_{sw}}{R_g T}\right) - 1 \right]} \quad (2.39)$$

В'язкий потік води через мембрану визначається балансом ефективних тисків та сил тертя між розчиненою речовиною та стінками пор. Рівняння для розрахунку потоку має вигляд:

$$J = \varepsilon \cdot u = \frac{\varepsilon R_p^2 \Delta p}{8 \eta \tau \delta} \left[\frac{1}{1 + \frac{R_p^2 x_{sm} C_p}{8 \eta}} \right] \quad (2.40)$$

Ця модель забезпечує значуще розуміння впливу внутрішніх параметрів, таких як розмір пор, взаємодія розчинена речовина-мембрана та коефіцієнт розподілення розчиненої речовини. Відмічалось, що тонко-порова модель та її модифікації були успішно використані для передбачення розділення. Однак, для деяких розчинених систем, зокрема розбавленої органіки, не дає адекватного опису зменшення потоку води.

Модель поверхневих сил – порового потоку

Є розвитком явно порової моделі. Основні припущення наступні:

1. Потік води відбувається в порах в'язким потоком
2. Перенесення розчинника відбувається в порах мембрани за рахунок дифузії і конвекції
3. Перенесення розчинника і розчиненої речовини відбувається за рахунок сил взаємодії, тертя і градієнту хімічного потенціалу.
4. Пори мембрани є прямими циліндричними каналами.
5. Є шар молекул води на поверхні мембрани і пор.

Моделі, що розглядають заряджені мембрани

Хоча перенесення води для заряджених зворотноосмотичних (а також нанофільтраційних) мембран зазвичай адекватно описуються вище представленими моделями, моделі, що враховують заряд мембран, слід використовувати для передбачення розділення розчинів іонів. Ці моделі враховують електростатичні ефекти, а також дифузійні та/або конвертині потоки з метою описати відділення розчинених речовин. Було запропоновано багато моделей, з урахуванням заряду мембран, дві концептуально важливі моделі для перенесення розчиненої речовини будуть описані нижче.

Модель рівноваги Доннана

Модель рівноваги Доннана припускає, що динамічна рівновага встановлюється, коли заряджені мембрани розташовуються розчині іонів. Контр-іони в розчині (тобто іони, що протилежні за знаком до фіксованого заряду мембрани (зазвичай карбоксильні чи сульфонні групи)), наявні мембрани з вищою концентрацією, ніж ко-іони (того ж самого знаку, що фіксований заряд мембрани) через ефекти електрооптичного відштовхування та притягання. Це спричиняє потенціал Доннана, який перешкоджає дифузійному обміну контр-іонів та ко-іонів між фазами розчину і мембрани. Коли рушійна сила у вигляді тиску застосовується для протискання води через заряджені мембрани, вплив потенціалу Доннана полягає у відбиванні со-іонів від мембрани. Оскільки електронейтральність має підтримуватися в фазі розчину, контр-іони також відбиваються, що призводить до виділення іонів з розчину.

Модель рівноваги Доннана використовувалася для опису коефіцієнта розподілення між негативно-зарядженою мембраною та розчином солі $M_m N_n$, яка дисоціює на іони M^{n+} та N^{m-} у вигляді:

$$K = \frac{C_{im}}{C_{fi}} = \left[\left(\frac{n C_{fi}}{C_m^*} \right)^n \left(\frac{\gamma}{\gamma_m} \right)^{m+n} \right]^{\frac{1}{m}} \quad (2.41)$$

Тоді приблизне значення коефіцієнта розділення становитиме:

$$R = 1 - K \quad (2.42)$$

Модель точно передбачає відділення розчиненої речовини як функцію ємності заряду мембрани (C_m^*), концентрації іонів у розділюваному розчині (C_{fi}) та зарядів іонів. Однак, ця модель не враховує конвективні та дифузійні потоки, які також можуть бути важливими при розділенні з використанням заряджених мембран.

Розвинена модель Нерста-Планка

Розширене рівняння Нерста-Планка може бути використане для передбачення потоку розчинених іонів. Загальна форма рівняння має вигляд:

$$J_{is} = J_w C_{im} + z_i C_{im} \frac{F\tilde{E}}{R_g T} - D_{im} \frac{dC_{im}}{dz} - C_{im} D_{im} \frac{d(\ln(\gamma_{im}))}{dz} \quad (2.43)$$

Перший доданок в рівнянні (2.43) представляє потік розчиненої речовини конвекцією, другий враховує потік під дією потенціала Доннана, та останні два описують перенесення дифузії. Було показано, що розширена модель Нерста-Планка точно передбачає очікувані тенденції для відділення розчинів іонів, включаючи умови, за яких спостерігається негативне відділення.

Крім цих моделей було запропоновано ще ряд моделей з різними допущеннями, але механізм зворотного осмосу залишається до кінця нез'ясованим.

2.1.3 Мікрофільтрація. Ультрафільтрація. Моделювання процесів

Мікрофільтрація — це процес, що в найбільшій мірі близький до звичайної фільтрації. Розміри пор мікрофільтраційних мембран лежать в межах від 10 до 0,05 мкм, що дозволяє використовувати процес для відділення частинок суспензій та емульсій.

Об'ємний потік через такі мембрани підлягає закону Дарсі: потік через мембрану прямопропорційний прикладеному тиску:

$$J = K\Delta p \quad (2.44)$$

де константа проникнення K залежить від структурних факторів, таких як пористість, розміри пор (розподіл пор по розмірах). В константу K також входить в'язкість рідини, що проникає. Якщо мембрана складається з прямих капілярів, можна використовувати співвідношення Хагена-Пуазейля:

$$J = \frac{\varepsilon r^2}{8\eta\tau} \frac{\Delta p}{\Delta x} \quad (2.45)$$

При нодулярній (зернистій) структурі мембрани використовується рівняння Козені-Кармана:

$$J = \frac{\varepsilon^3}{K\eta S^2(1-\varepsilon)^2} \frac{\Delta p}{\Delta x} \quad (2.46)$$

В обидва рівняння в знаменнику входить в'язкість. Крім того, обидва рівняння зв'язують об'ємний потік з простими структурними параметрами, такими як пористість та радіус пор. Потік пропорційний пористості у випадку капілярних мембран, у випадку нодулярних мембран залежність має більш складний характер.

Для оптимального підбору мікрофільтраційних мембран достатньо знати, що структурні параметри відповідають максимально великій пористості і максимального вузькому розподіленню розмірів пор. Таким чином досягається ситуація, коли конвективний потік, як і передбачається цими рівняннями, залежить лише від параметрів мембрани і не містить параметрів, що відносяться до властивостей розчинених речовин.

Мембрани для мікрофільтрації можуть бути виготовлені з різноманітних органічних (полімери) чи неорганічних (кераміка, метали, скло) матеріалів.

Для отримання мікрофільтраційних мембран з полімерних матеріалів використовуються наступні методи:

- Спікання та інші термічні процеси
- Витяжка

- Травлення треків
- Інверсія фаз

Часто замість полімерних мембран використовують неорганічні мембрани, які надзвичайно стійкі до хімічного і термічного впливу. Крім того, розміри пор в таких мембранах легко контролюються, внаслідок чого в них зазвичай досягається вузький розподіл розмірів пор. Для отримання керамічних мембран використовуються різні методи, серед яких найбільш важливими є:

- Спікання та інші термічні методи
- Золь-гель-процеси
- Анодне окислення

Пористість та розподіл пор за розмірами у мембран, отриманих різними методами, суттєво відрізняються (таблиця 2.2).

Таблиця 2.2 – Характеристики пористості, що досягаються при різних методах отримання мембран

Метод	Ступінь пористості	Розподіл пор по розмірам
Прокалювання	Від низької до середньої	Від вузького до широкого
Витяжка	Від середньої до високої	Від вузького до широкого
Травлення треків	Низька	Вузьке
Інверсія фаз	Висока	Від вузького до широкого

Мікрофільтраційні мембрани можуть бути виготовлені різними методами і, імовірно, із найрізноманітніших матеріалів, серед яких найважливішими є полімери і кераміка. Синтетичні полімерні мембрани можна розділити на класи, а саме гідрофільні і гідрофобні. Основу керамічних мембран складають переважним чином два матеріали – оксиди алюмінію (Al_2O_3) та цирконію (ZrO_2). Однак, в принципі, можуть використовуватися і інші матеріали, наприклад оксиди титану (TiO_2). Візначимо основні матеріали, придатні для виготовлення мембран для мікрофільтрації:

- Гідрофобні полімерні матеріали
 - Політетрафторетилен (тефлон)
 - Полівінілденфторид
 - Поліпропілен
- Гідрофільні полімерні матеріали
 - Ефіри целюлози
 - Полікарбонати
 - Полісульфони
 - Полііміди
 - Поліаміди
- Керамічні матеріали
 - Оксиди алюмінію
 - Оксиди цирконію

Інші матеріали, наприклад, скло (SiO_2) і метали (паладій, вольфрам, срібло) також можуть бути використані для виготовлення мікрофільтраційних мембран.

Розмір пор мікрофільтраційних мембран варіюється від 0,1 до 2 мкм і ці мембрани легко характеризувати. Серед методів, що застосовуються для цього найбільшого поширення набули скануюча електронна мікроскопія, ртутна порометрія та вимірювання проникності.

Головною проблемою при використанні мікрофільтрації є (в лабораторних чи промислових умовах) являється зменшення потоку. Ця проблема пов'язана з концентраційною поляризацією і відкладанням осадів на поверхні мембрани чи в середині пори. Достатньо часто спостерігається значне падіння потоку, зокрема, цілком можлива ситуація, коли потік при розділенні водної дисперсії складає 1% від потоку чистої води. Щоб уникнути по можливості забивання мембрани необхідно здійснювати ретельний контроль способу проведення процесу, серед яких можливі варіанти тупикової фільтрації та фільтрації з потоку, перпендикулярного напрямку перенесення (рисунок 2.6). При тупиковій фільтрації потік, що попадає на мембрану,

перпендикулярний до її поверхні, що створює передумови для накопичення частинок, що затримуються мембраною, з утворенням шару відкладень на її поверхні. Товщина цього шару зростає з часом фільтрування, і, як наслідок, зі збільшенням товщини зменшується швидкість фільтрації. При другому типі конфігурації мембранного апарата, вхідний потік подається вздовж поверхні мембрани і лише частина речовин, що не пройшли крізь мембрану, накопичується на поверхні.

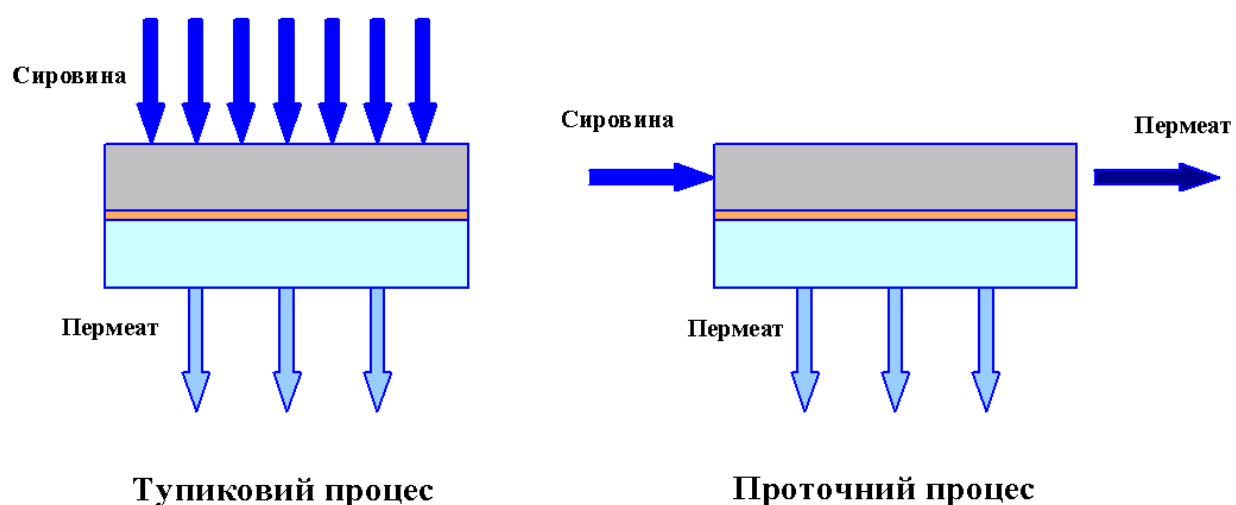


Рисунок 2.6 – Схеми процесу мікрофільтрації

Забиванню мембран можуть сприяти адсорбційні явища, в зв'язку з чим важливо підібрати підходящий мембранний матеріал. Вищезгадані гідрофобні матеріали, як правило, виявляють більшу тенденцію до забивання особливо, при розділенні розчинів білків. Більш того, такі гідрофобні матеріали (наприклад, політетрафторетилен) не змочуються водою, тому при звичних значеннях прикладеного тиску вода не протікає через мембрани. Тому перед використанням, такі мембрани мають бути попередньо оброблені, наприклад, спиртом.

Падіння потоку відбувається незалежно від правильності вибору способу мікрофільтрації як невід'ємна частина процесу, тому необхідно періодично очищувати мембрану. Звідси випливає додаткові вимоги до вибору матеріалу мембрани, який не повинен руйнуватися при очищенні. Наприклад,

в якості хімічного агента часто використовують хлор, відносно якого багато полімерів нестійкі. Іншою вимогою хімічної інертності є стійкість в широкому інтервалі рН. Використання мембран в ряді технологій, особливо в біотехнології, вимагає стійкості матеріалу до стерилізуючої пари. Ця вимога поширюється на весь модуль, як на зовнішні, так і на внутрішні матеріали.

Мікрофільтрація знаходить широке застосування в промисловості в різних випадках коли частинки розміром до 0,1 мкм необхідно відділити від рідини. Головним чином мікрофільтрація застосовується при невеликих (аналітичних) процесах в найрізноманітніших лабораторіях. Серед різноманітних промислових застосувань мікрофільтрації основним є стерилізація та освітлення всіх видів напоїв і лікарських препаратів в харчовій і фармацевтичній промисловості. Новими галузями застосування мікрофільтрації є біотехнологія і біомедична технологія. В біотехнології мікрофільтрація особливо ефективна для концентрування клітин і як складова частина мембранних біореакторів (включаючи біоконверсію і біорозділення). В біомедичній області – для плазмофореми: відділення плазми з її цінними компонентами від клітин крові. Цей метод і в подальшому буде залишатися перспективним. Ось перелік основних використань мікрофільтрації:

- Холодна стерилізація напоїв і лікарських речовин
- Концентрування клітин
- Освітлення фруктових соків, вин і пива
- Отримання ультрачистої води в напівпровідниковій промисловості
- Виділення металів у вигляді колоїдних оксидів і гідроксидів
- Обробка стічних вод
- Безперервна ферментація
- Розділення емульсій вода-масло
- Дегідратація латексів

Ультрафільтрація

Ультрафільтрація – це мембранний процес, що за своєю природою займає проміжне положення між зворотнім осмосом і мікрофільтрацією. Розміри пор ультрафільтраційних мембран змінюються від 0,05 мкм до 1 мкм. Типове застосування ультрафільтрації – відділення макромолекулярних компонентів від розчину, при чому нижня межа відповідає молекулярним масам в декілька тисяч. Для відділення розчинених речовин з молекулярними масами від декількох сотень до декількох тисяч використовується процес, проміжний між ультрафільтрацією і зворотнім осмосом, який називають нанофільтрацією. Як мікрофільтраційні мембрани, так і ультрафільтраційні відносяться до пористих мембран, і в них затримка частинок визначається головним чином їх розмірами і формою відповідно до розмірів пор мембрани, а перенесення розчинника прямо пропорційне прикладеному тиску. Такий конвективний потік описується, наприклад, рівнянням Козені-Кармана. Дійсно, при мікрофільтрації і ультрафільтрації використовуються однакові мембранні явища і той же принцип розділення. Однак, є суттєва різниця, яка полягає в тому, що мембрани для ультрафільтрації мають асиметричну будову, а гідродинамічний опір в основному визначається малою частиною загальної довжини всієї товщини мембрани, в той же час як для мікрофільтрації повна товщина мембрани дає вклад в гідродинамічний опір. Товщина верхнього пограничного шару ультрафільтраційних мембран зазвичай не перевищує 1 мкм

Потік через ультрафільтраційні мембрани, аналогічно мікрофільтраційним мембранам, прямопропорційний прикладеному тиску (формула 2.44).

Константа проникнення включає в себе всі види структурних факторів. У мікрофільтраційних мембран величина константи K набагато менш, ніж у мікрофільтраційних: порядку $0,1 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{доба} \cdot \text{бар})$ для більш щільних мембран і приблизно $10 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{доба} \cdot \text{бар})$ для більш відкритих мембран.

Більшість мембран для ультрафільтрації, що випускаються в промисловому масштабі, виготовляються в даний час з полімерних матеріалів методом інверсії фаз. Основні з цих матеріалів такі:

- полісульфон/полієфірсульфен/сульфонований полісульфон;
- полівініліденфторид;
- поліакрилонітрил (і відповідні блочні співполімери);
- похідні целюлози (наприклад, ацетат целюлози);
- поліімід/полі(єфірімід);
- аліфатичні поліаміди.

Окрім вказаних полімерних матеріалів в якості ультрафільтраційних мембран використовуються неорганічні (керамічні матеріали), зокрема з Al_2O_3 , виготовленні шляхом золь-гель переходу.

Метод спікання неорганічних матеріалів не можна використовувати для приготування ультрафільтраційних мембран, оскільки нижня межа пор в мембранах, отриманих цим методом, дорівнює 0,1 мкм. Подібні структури, що отримуються термічним методом, можна використовувати в якості підложки для композиційних ультрафільтраційних мембран, що зустрічається на практиці доволі часто. З іншого боку, самі ультрафільтраційні мембрани часто слугують в якості підложок в композиційних мембранах для зворотного осмосу, газорозділення та первапорації.

Ультрафільтрацію зазвичай застосовують для фракціонування макромолекул, при чому більші молекули затримуються мембраною, тоді як невеликі молекули (як і молекули розчинника) повинні вільно проникати через мембрану. Щоб правильно підібрати мембрану, виробники користуються концепцією молекулярної маси відсічення або просто «відсічення» пропускання. Проте необхідно розуміти, що не лише молекулярна маса визначає селективність ультрафільтраційної мембрани. Великий вплив на спостережене відсічення (або в загальному випадку на характеристики розділення) чинить явище концентраційної поляризації. Наприклад мембрана з відсіченням 40 000 завжди повністю проникна для цитохрому з (M 14 400).

Однак, в суміші цитохрому і бичачого сироваткового альбуміну затримується як альбумін, так і значна частка цитохрому. Причина полягає в концентраційній поляризації. Мембрана непроникна для молекул альбуміну, котрі утворюють на поверхні мембрани додатковий шар, що діє як динамічна мембрана, здатна затримувати молекули цитохрому. Крім того, різноманітні типи розчинених речовин, наприклад глобулярні білки або лінійні макромолекули, такі, як поліетиленгліколь або декстран, виявляють різні характеристики мембранного відсічення. Отже, строго кажучи, величина відсічення не являється характеристичним параметром мембрани, оскільки необхідно вводити поправки на можливість концентраційної поляризації і враховувати, що для більшості полімерів характерне розподілення по молекулярним масам.

Для характеристики ультрафільтраційних мембран можна використовувати і ряд інших методів випробувань, а не лише визначення відсічення. Однак методи, що зазвичай застосовуються для мікрофільтраційних мембран, такі як ртутна порометрія або скануюча електронна мікроскопія, не придатні для характеристики ультрафільтраційних мембран. Для цих цілей було розвинені інші методи, такі як термoporометрія або пермoporометрія. До інших методів відносяться вимірювання адсорбції і десорбції газу, вимірювання проникненості і оцінки модифікованого відсічення.

Слід мати на увазі одну важливу обставину. Як і при мікрофільтрації, при здійсненні ультрафільтрації реальні показники процесу не еквівалентні характеристикам мембрани, що оцінені в модельних експериментах. І в цьому випадку причина полягає в концентарційній поляризації і утворенні осадів на поверхні мембрани. Макромлекулярний компонент, що не проходить крізь мембрану, накопичується на поверхні мембрани, що приводить до різкого зростання концентрації. В стаціонарному стані конвективний потік розчиненої речовини до мембрани дорівнює дифузійному протитоку від мембрани в об'єм. Подальше збільшення тиску не призводить до зростання потоку через

мембрану внаслідок зростання опору пограничного шару, що відповідає досягненню граничного потоку. Як і при мікрофільтрації, явища, пов'язані з утворенням пограничних шарів, в основному і визначають продуктивність процесу. Для розвитку мембранних технологій важливі скоріше не модельні характеристики мембрани, а її стійкість до дії різного роду хімічних реагентів, необхідних для її очищення. Сфера застосування мембран зростає по мірі того, як збільшується її стійкість до високих температур (понад 100 °C), широкому діапазону рН (1-14) і органічних розчинників. Максимального зниження відкладень на мембранах при мінімальних на мембрані при визначених затратах, як і при мікрофільтрації, можна досягти за рахунок інженерних рішень при розробці модулів і всієї системи розділення.

Ультрафільтрація має широку галузь застосування, пов'язану з задачами відділення високомолекулярних компонентів від низькомолекулярних. Подібного роду задачі можуть знайти застосування в харчовій і молочній промисловості, фармацевтичній галузі, текстильній та хімічній промисловості, металургії, при виробництві паперу, а також виробів зі шкіри. Прикладами застосування ультрафільтрації в харчовій і молочній промисловості є концентрування молока і сироварних матеріалів, вилучення сироваткових білків, картопляного крохмалю і картопляних білків, концентрування яєчних продуктів, а також освітлення фруктових соків і спиртних напоїв.

Ультрафільтрація раніше використовувалася для розділення водних розчинів, однак швидко розвивається нова область застосування мікрофільтрації для неводних систем. Але для цього необхідно створити нові, хімічні стійкі мембрани на основі нових більш інертних полімерів. Для розчинів в органічних розчинниках придатні також і неорганічні мембрани.

Моделювання процесу ультрафільтрації

Залежно від структури напівпроникних мембран існуючі моделі можна розділити на три основні типи: моделі розчинення-дифузії, модель грубо- і тонкопористої мембрани. Безумовно, така класифікація досить неоднозначна, оскільки залежно від умов проведення процесу (типу розчиненої речовини,

розчинника, природи поверхні мембрани тощо) механізм напівпроникнення може бути різним. Тому ці три моделі мембран слід розглядати як ідеалізовані. В реальних умовах мембрани зазвичай характеризуються проміжними властивостями, а тому її віднесення до тієї чи іншої моделі є дискусійним питанням. Хоча для ультрафільтрації прийнятними є дві моделі, в деяких випадках модель розчинення-дифузії також представляє інтерес. Розглянемо коротко особливості кожної мембрани.

Модель розчинення-дифузії.

Ця модель може бути застосована до мембран, що мають достатньо низьку продуктивність (до $5 \cdot 10^{-6}$ м/с) і високу затримуючу здатність до розчиненої речовини (до 99%).

Пори в таких мембранах мають розміри молекул і не виявляються існуючими фізико-хімічними методами, включаючи електронну мікроскопію, що приводить до висновку про відсутність пор в даних мембранах і перенесенні розчинника і розчинених низькомолекулярних речовин через міжмолекулярні порожнини мембранної матриці.

Модель розчинення-дифузії ґрунтується на трьох основних припущеннях:

1. Кожен компонент розчину розчиняється в мембрані і дифундує через неї.
2. Конвективні потоки розчинника і розчиненої речовини відсутні, а перенесення компонентів розчину описується дифузійним законом Фіка.
3. Перенесення кожного компонента визначається лише його власною різницею хімічних потенціалів по обидва боки мембрани. Взаємодії між потоками розчинника і розчинених речовин не має.

Дана модель добре описує властивості мембран з дуже малими розмірами пор (радіусом до 1 нм) і високим затриманням розчинених речовин. Однак вона зазвичай не придана для опису затримання на більш крупнопористих мембранах, де об'ємний потік на один-два порядки вище. Асимптотична затримуюча здатність таких мембран може бути значно нижче одиниці.

Модель грубопористої мембрани.

В основі цієї моделі, яка була широко поширена на початковому етапі розвитку ультрафільтрації, лежить закон в'язкої течії через макроскопічне середовище (рівняння Хагена-Пуазейля), що використовується для опису об'ємного потоку через мембрану, і стеричний ефект для описання затримки розчинених речовин.

В класичному варіанті заданою моделлю вважається, що в матриці мембрани рівномірно розподілені циліндричні пори, направлені перпендикулярно до її поверхні. Загальний об'ємний потік через мембрану дорівнює сумі потоків розчиненої речовини і розчинник через поровий простір мембрани. Потік розчиненої речовини має головним чином конвективну природу. Його дифузійною складовою можна знехтувати, оскільки колоїдні дисперсії і макромолекули мають низькі коефіцієнти дифузії і разом з тим спостерігаються достатньо високі об'ємні потоки через мембранах.

Дана модель при більш повному розгляді виявилася в багатьох випадках не прийнятною. По-перше, внаслідок невизначеності такого поняття як розмір частинок речовин і пор мембрани. По-друге, в даній моделі затримання розчиненої речовини не залежить від робочого тиску (об'ємного потоку), концентрації розчиненої речовини, гідродинамічних умов проведення процесу тощо, що не відповідає реальним умовам проведення процесу.

Модель тонкопористої мембрани.

Згідно цієї моделі, припускається. Що мембрана на макроскопічному рівні представляє собою тіло, пронизане порами, які можуть бути прямим або звивистими. Проходження речовини через мембрану розглядається як кооперативний процес, тобто відбувається і конвективне і дифузійне перенесення речовини. Більш прості співвідношення отримуються, коли розглядається перенесення нейтральних речовин через нейтральні мембрани.

Вихідні припущення даної моделі такі:

1. Концентрація всіх компонентів в середині мембрани змінюється лише по одній координаті (перпендикулярно до мембрани), тобто постійна по перерізу пори.

2. Молярна частка одного з компонентів (зазвичай розчинника) близька до одиниці, тобто розглядаються розбавлені розчини.

3. Відсутня взаємодія між розчиненими речовинами, враховується лише взаємодія між розчиненою речовиною і розчинником.

На разі, ця модель та її модифікації найбільш широко використовується для описання процесу ультрафільтрації.

2.1.4 Мембрани для баромембранних процесів. Конструкція апаратів для мембранного баромембранних процесів

Типи мембран

Для отримання мембран може бути використана велика кількість матеріалів. Існує ряд методик, котрі дозволяють виготовити мембрану з конкретного матеріалу. Вид застосованої методики в основному залежить від матеріалу, що використовується, і від бажаної структури мембрани (котра в свою чергу залежить від задачі розділення). Може бути виділено три типи мембран, що відрізняються структурою і принципом розділення:

- пористі мембрани (мікрофільтрація, ультрафільтрація);
- непористі мембрани (газорозділення, первапорація);
- рідкі мембрани (транспорт з переносником).

Схема цих типів мембран наведена на рисунку 2.7. Хоча даний розподіл досить приблизний, він дуже інформативний, оскільки пояснює відмінності в структурі (морфології), транспорті і застосуванні.

Для пористих мембран розмір пор в основному визначає характеристики розділення, причому для мембранного матеріалу основну роль грає хімічна, термічна і механічна стійкість, а не потік (проникність) і селективність. З

іншого боку, для непористих мембран характерні властивості матеріалу більш важливі для розділення.

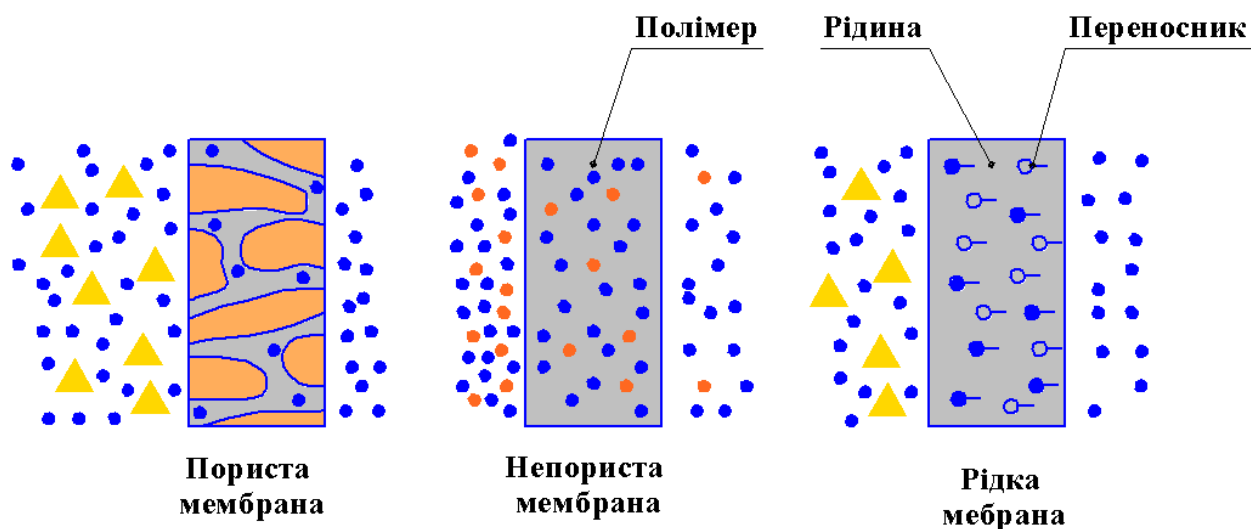


Рисунок 2.7 – Схема трьох основних типів мембран

Наведемо деякі характеристики трьох основних типів мембран

1. Пористі мембрани.

Мембрани цього класу забезпечують розділення за розміром частинок. Такі мембрани використовуються для мікрофільтрації і ультрафільтрації. Висока селективність може бути досягнута, коли розмір розчиненої (диспергованої) речовини більше, ніж розмір пор в мембрані. Селективність в основному визначається співвідношенням розміру пор і розміру розділюваних частинок, при чому матеріал мембрани мало впливає на розділення. В теперішній час використовуються різні типи мембран і застосовуються різні мембранні матеріали, які описуються при розгляді окремих процесів.

2. Непористі мембрани.

Мембрани цього класу здатні відділяти одна від одної молекули приблизно однакового розміру. Розділення відбувається завдяки відмінності розчинності та/або відмінності коефіцієнтів дифузії. Це значить, що специфічні властивості полімерного матеріалу визначають рівень проникності

і селективності. Такі мембрани використовуються в первапорації і газорозділенні.

3. Рідкі мембрани (транспорт з переносником).

В мембранах цього класу транспорт ні якій мірі не визначається мембраною (чи матеріалом мембрани), а пов'язаний зі специфічною молекулою-переносником. Переносник міститься в рідині, котра локалізована в середині пор пористої мембрани. Селективність залежить в основному від специфічності молекули-переносника. При ретельному виборі молекули-переносника може бути отримана висока селективність. Компонент, що переноситься може біли як газоподібним, так і рідким, як іонним, так і неіонним. До певної міри функції цього типу мембран реалізуються в клітинних мембранах.

Виготовлення синтетичних мембран

Для отримання мембран можуть бути використані всі види синтетичних матеріалів від неорганічних (кераміки, скла або металів) до органічних (всі види полімерів). Основним принципом модифікування цих матеріалів є отримання необхідної структури мембрани з морфологією, що відповідає даному процесу розділення. Вибір матеріалу обмежує методику виготовлення, отримувану морфологію мембрани і принцип розділення. Іншими словами, не кожна проблема розділення може бути вирішена за допомогою даного типу матеріалу.

Для отримання синтетичних мембран застосовуються ряд різних методів. Деякі з них можуть бути використані для виготовлення як органічних (полімерних), так і неорганічних мембран. Найважливіші методи – це спікання, розтягування (витяжка), травлення ядерних треків, вилужування з плівки, інверсія фаз і нанесення покриттів.

- Спікання

Цей метод достатньо простий, він дозволяє отримати пористі мембрани як з органічних, так і неорганічних матеріалів. Метод включає в себе пресування порошку, що містить частинки даного розміру, і нагрівання при

підвищених температурах. Необхідна температура залежить від використовуваного матеріалу. В ході спікання поверхня між контактуючими частинами зникає. Схематична процедура виготовлення мембран цим методом представлена на рисунку 2.8.

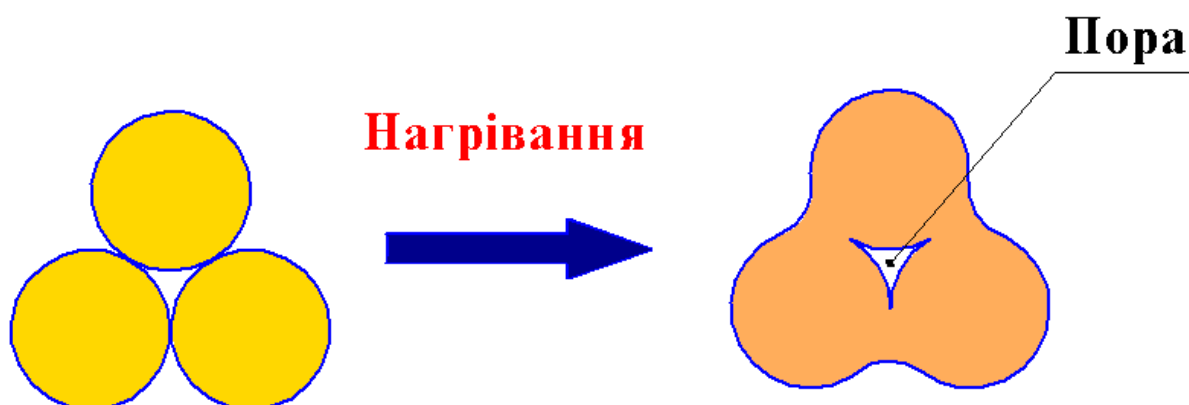


Рисунок 2.8 – Схема утворення пор в процесі спікання

Для цього методу може бути застосовано широке коло матеріалів, таких як порошки полімерів (поліетилен, політетрафторетилен, поліпропілен), метали (нержавіюча сталь вольфрам), кераміки (оксиду алюмінію і цирконію), графіту (вуглець) і скла (силікату). Розміри пор в отримуваній мембрані залежать від розподілення частинок за розміром в порошку. Чим вужчий розподіл частинок за розміром, тим вужче розподілення пор за розмірами в отримуваній мембрані. Метод дозволяє отримувати пори розміром від 0,1 до 10 мкм, при чому нижня межа визначається мінімальним розміром частинок, що використовуються.

Спікання – це дуже поширений метод виготовлення мембран і політетрафторетиену – хімічно і термічно досить стійкого і нерозчинного полімеру. Фактично всі згадувані тут основні матеріали для процесу спікання мають загальну особливість – високу хімічну, термічну і механічну стійкість, особливо це стосується неорганічних матеріалів.

Однак за допомогою спікання можуть бути отримані лише мікрофільтраційні мембрани. Пористість пористих полімерних мембран низька, в межах від 10 до 20% або трохи вище, тоді як у пористих металевих фільтрів вона може становити 80%.

- Витягування

За цим методом екструдована плівка (або фольга), зроблена з частково кристалічного полімерного матеріалу (політетрафторетилен, поліпропілен, поліетилен), витягується в напрямку, перпендикулярному напрямку екструзії. В процесі екструзії кристалічні області виявляються орієнтованими паралельно напрямку екструзії. При прикладанні механічного напруження утворюються маленькі тріщини і отримується пориста структура з розміром пор від 0,1 мкм до 3 мкм. Для цієї методики можуть бути використані лише частково-кристалічні полімерні матеріали. Пористість цих мембран вище, ніж у мембран, отриманих за допомогою спікання і досягає.

- Травлення треків для отримання ядерних фільтрів.

Найпростіша геометрія пор в мембрані – це сукупність паралельних циліндричних пор однакового розміру. Така структура може бути отримана за допомогою травлення.

За цим методом плівка (часто полікарбонатна) або фольга піддається дії опроміненням потоком частинок високої енергії, направлених перпендикулярно до плівки. Частинки пошкоджують матрицю полімеру і утворюють треки. Плівка потім занурюється в ванну з кислотою (або лугом), і полімерна матриця підлягає травленню по цим трекам, що призводить до утворення циліндричних пор з вузьким розподіленням за розмірами. Розмір пор знаходиться в області від 0,02 до 10 мкм, але поверхнева пористість низька (не вище 10%). Вибір матеріалу залежить в основному від товщини отримуваної плівки і від енергії використовуваних частинок (зазвичай біля 1 MeV). Максимальний пробіг частинок в цієї енергії порядку 20 мкм. Якщо енергія частинок зростає, товщина плівки може бути збільшена, і навіть можуть бути використані неорганічні матеріали (наприклад, слюда).

Пористість в основному визначається часом опромінення, в той же час діаметр пор визначається тривалістю травлення. Схема цієї методики наведена на рисунку 2.9.

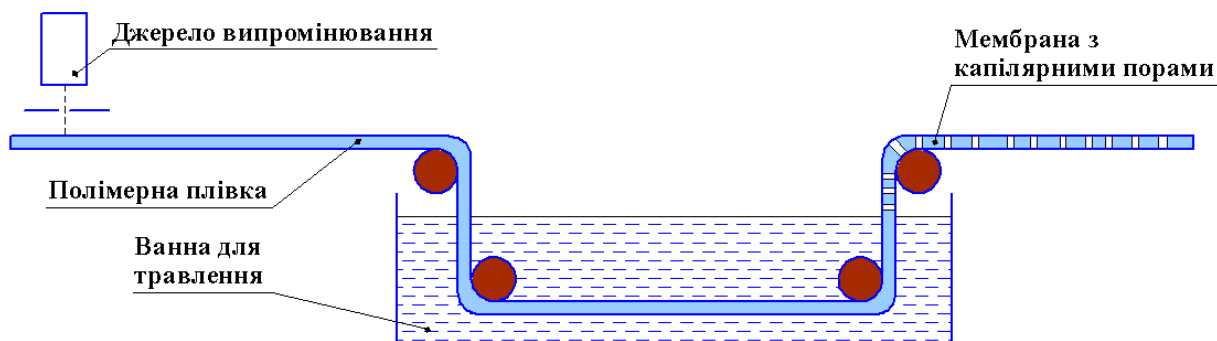


Рисунок 2.9 – Схема виготовлення пористих мембран за допомогою травлення треків

- Вилучування із плівки;

Ще однією методикою виготовлення пористих мембран є вилучування компонентів із плівки. За допомогою цієї методики можуть бути виготовлені пористі скляні мембрани. Гомогенний розплав трикомпонентної системи (наприклад, $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$) охолоджується, внаслідок чого система розділяється на дві фази, одна фаза містить в основному нерозчинний SiO_2 , в той час як інша фаза є розчинною. Ця інша фаза може бути піддана вилучуванню кислотою або лугом, таким чином утворюючи широку область діаметрів пор з мінімальним розміром близько 0,05 мкм.

- Інверсія фаз;

Інверсія фаз – це процес, за допомогою якого полімер контрольованим способом переводиться з розчину в твердий стан. Процес формування твердої фази часто ініціюють за допомогою переходу рідкої фази в дві (так званий розпад рідини-рідини). На певній стадії цього розпаду в одній з фаз (фазі з високою концентрацією полімеру) утворюється тверда фаза полімеру. За допомогою контролю за початковою стадією фазового переходу може бути

отримана мембрана з необхідною морфологією, тобто можуть бути виготовлені як пористі так і не пористі мембрани.

Концепція інверсії фаз включає широке коло різних методик, таких як випаровування розчинника, осадження з контрольованим випаровуванням, термічне осадження, осадження під дією парової фази, осадження шляхом занурення. Більшість мембран отриманих, за допомогою інверсії фаз виготовленні саме останнім методом.

- Нанесення покриттів

Щільні мембрани, в яких перенесення відбувається шляхом молекулярної дифузії, в основному демонструють низьку потоки. Збільшення потоків через ці мембрани може бути досягнуте максимальним зменшенням ефективної товщини мембрани. Це може бути досягнуто виготовленням композиційних мембран.

Такі композиційні мембрани складаються з двох різних матеріалів, при чому селективний мембранний матеріал наноситься у вигляді тонкого шару на більш чи менш пористу підложку (рисунок 2.10). Висока селективність визначається тонким поверхневим шаром, в той час як пориста підложка виступає лише як супорт. Для отримання цих мембран можуть бути використані різні методики, такі як нанесення покриттів при занурюванні, плазмова полімеризація, міжфазна полімеризація тощо. Також можливі інші типи покриття, наприклад, коли шар покриття закупорює пори в підложці. В цьому випадку властивості підложки, а не покривного шару визначають спостережувані властивості мембрани.

Коли використовуються методики спікання, витяжки, вилужування чи травлення треків, отримуються пористі мембрани. Ці мембрани можуть також використовуватися як підложки для композиційних мембран, так що їх використання можуть бути розташовані на інші області. За допомогою методу інверсії фаз можуть бути отримані як відкриті пористі, так і щільні структури. Методи нанесення покриття часто використовуються для виготовлення

тонких, але щільних структур, що виявляють високу селективність і відносно високу проникність.



Рисунок 2.10 – Схема композиційної мембрани

В якості підложок в композиційних мембранах часто служать асиметричні мембрани, отримані за допомогою інверсії фаз.

Конструкції апаратів для проведення мембранних процесів

Промислові мембранні установки часто вимагають сотні і тисячі квадратних метрів мембран для проведення розділення в потрібному масштабі. Для того, щоб мембранне розділення могло б бути проведене в промисловому масштабі необхідні методи економічного та ефективного упакування великих площ мембрани. Ці пакування називаються *мембранними модулями*. Розвиток технології для виготовлення недорогих модулів був одним з проривів, що привів до можливості комерційної реалізації мембранних процесів в 1960 і 1970-х. Найперші конструкції базувалися на простих технологій фільтрації та містили плоскі мембрани по типу фільтр-пресів: це так звані плоскорамні модулі. Мембрани в формі трубок діаметром 10-30 мм були розроблені приблизно в той же час. Обидві конструкції досі використовуються, але через їх відносно високу вартість вони були широко

замінені в більшості процесів двома іншими конструкціями – спіральними та порожнистоволоконними модулями.

Незважаючи на важливість технології мембранних модулів багато дослідників недостатньо інформовані про тему конструкцій модулів. Частково це спричинено тим, що технології виготовлення модулів були розвинені компаніями, та їх результати можна знайти лише в патентах, які ігноруються багатьма вченими. Вартість завжди важлива, але імовірно найбільш важливою темою є забруднення мембран та концентраційна поляризація. Це, зокрема, справедливо для систем зворотного осмосу та ультрафільтрації, але також концентраційна поляризація впливає на газороздільні та первапораційні модулі.

Плоскорамні модулі

Плоскорамні модулі були найпершим типом мембранних систем. Ця конструкція була запропонована Стерном для ранніх установок для вилучення гелію з природного газу (рисунок 2.11).

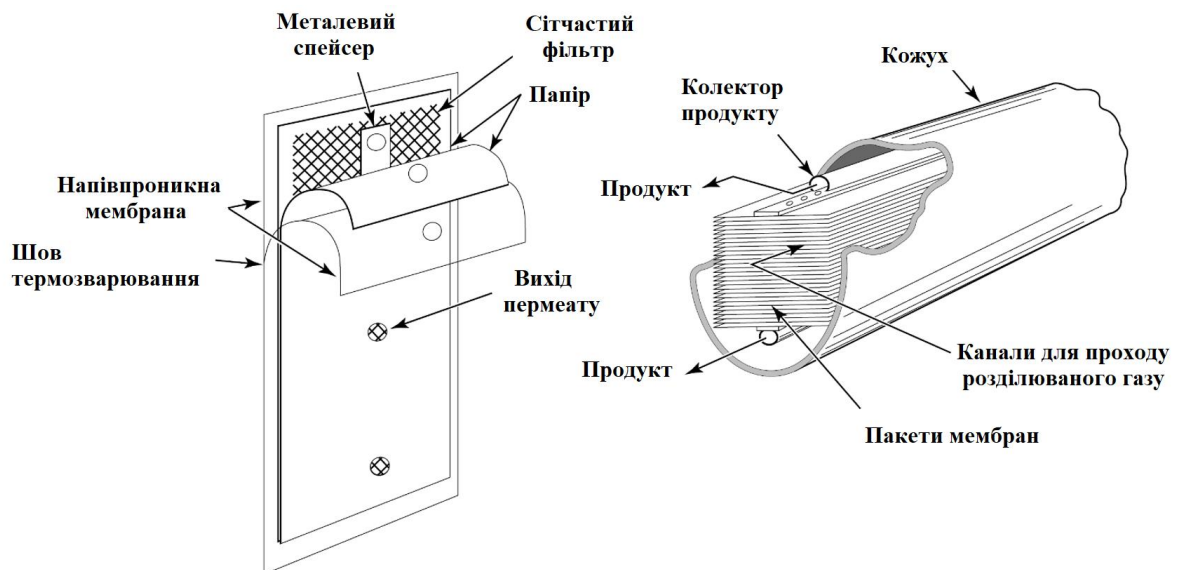


Рисунок 2.11 – Конструкція ранніх плоскорамних модулів

Мембрани, сітка-сепаратор (спейсер) для сировини та сепаратор для продукту укладаються разок між двома кінцями пластини. Розділювана суміш

подається вздовж поверхні мембрани. Частина проходить крізь мембрану, поступає в канал пермеату і продовжує свій шлях до центрального колектору.

Плоскострамні модулі були розроблені для деяких установок невисокої продуктивності, але ці модулі є дорогими порівняно з альтернативними, та витіки через прокладки для кожної пластини є серйозною проблемою. Плоскострамні модулі зараз використовуються лише в системах електродіалізу та первапорації та в обмеженій кількості в зворотному осмосі та ультрафільтрації з середовищами, схильними до високого забруднення. Приклад такого зворотноосмотичного модуля показаний на рисунку 2.12.

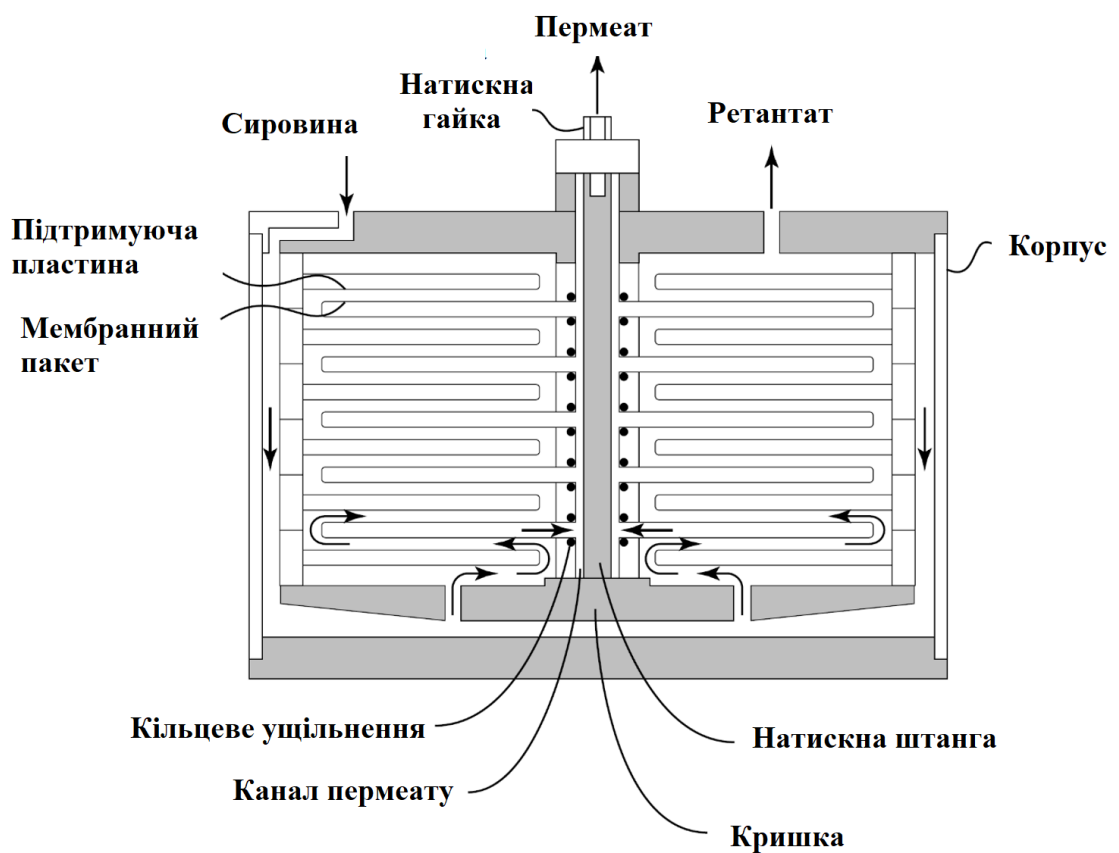


Рисунок 2.12 – Схема плоскострамного модуля

Трубні модулі

Трубні модулі зараз в основному обмежуються застосування в ультрафільтрації, для яких перевага в опору до забруднення мембран через добрі гідродинамічні умови переважає їх вартість. Зазвичай, труби містять

пористу підложку з паперу або скловолокна з мембраною, формованою в середині труби, як показано на рисунку 2.13.



Рисунок 2.13 – Типові конструкції ультрафільтраційних модулів

Перші трубні мембрани були між 20 і 30 мм в діаметрі, але пізніше, щонайменше 5-7 менших труб, кожна 5-10 мм в діаметрі почали встановлювати в одиничній, більшій трубі. В типовій трубній мембранній системі значна кількість труб зібрані колекторі. Пермеат видаляється з кожної труби і направляється до головки колектору. Креслення 30-трубної системи показано на рисунку 2.14. Розділювана суміш нагнітається через всі 30 труб, з'єднаних в набір.

Спіральні модулі

Спіральні модулі широко використовувалися в ранніх конструкціях штучних нирок, але були повністю розвинені для промислового застосування. Конструкція, показана на рисунку 2.15, є найпростішою і містить мембранний пакет зі спейсерів (сіток-сепараторів) та мембрани навитої навколо центральної перфорованої труби-колектору. Модуль вставляється в середину

трубної посудини високого тиску. Сировина рухається аксіально вздовж мембранного пакету. Частина сировини проникає в мембранний пакет, де рухається по спіральному каналу до центру і виходить через трубу-колектор.

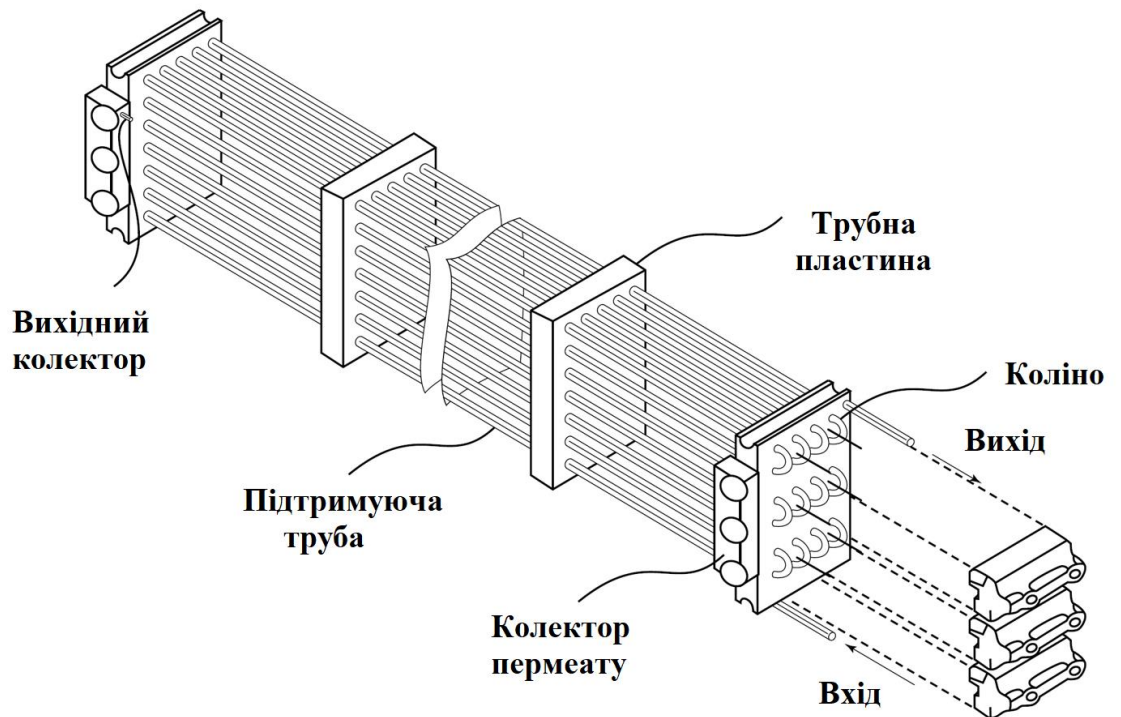


Рисунок 2.14 – Ультрафільтарційний трубний модуль

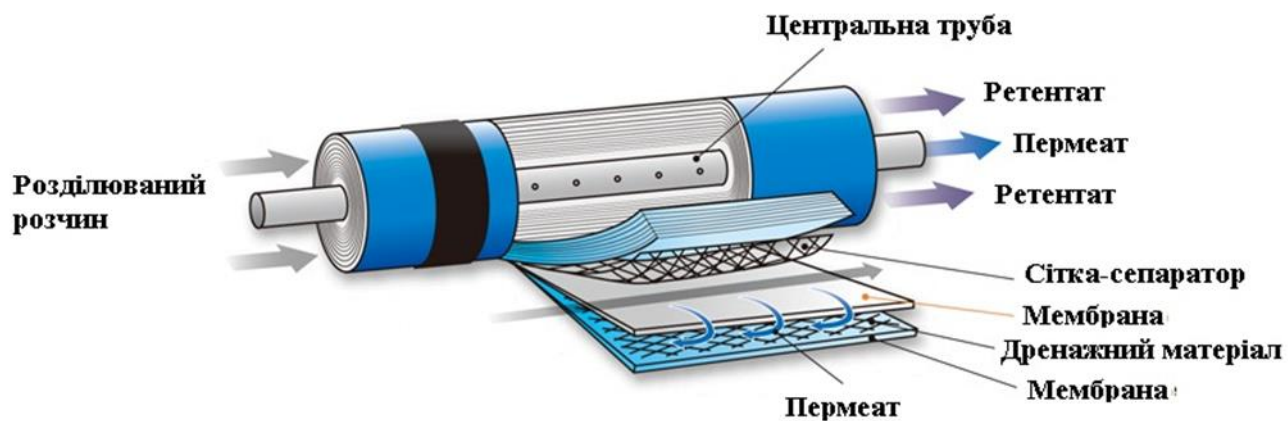


Рисунок 2.15 – Спіральний модуль

Малі лабораторні спіральні модулі містять одиничний мембранний пакет, як показано на рисунку 2.15. Площа поверхні в таких модулях зазвичай

становить 0,2–1,0 м². Промислові модулі містять декілька мембранних пакетів, кожен з площею в 1-2 м², загорнутих навколо центральної труби-колектору (рисунк 2.16).

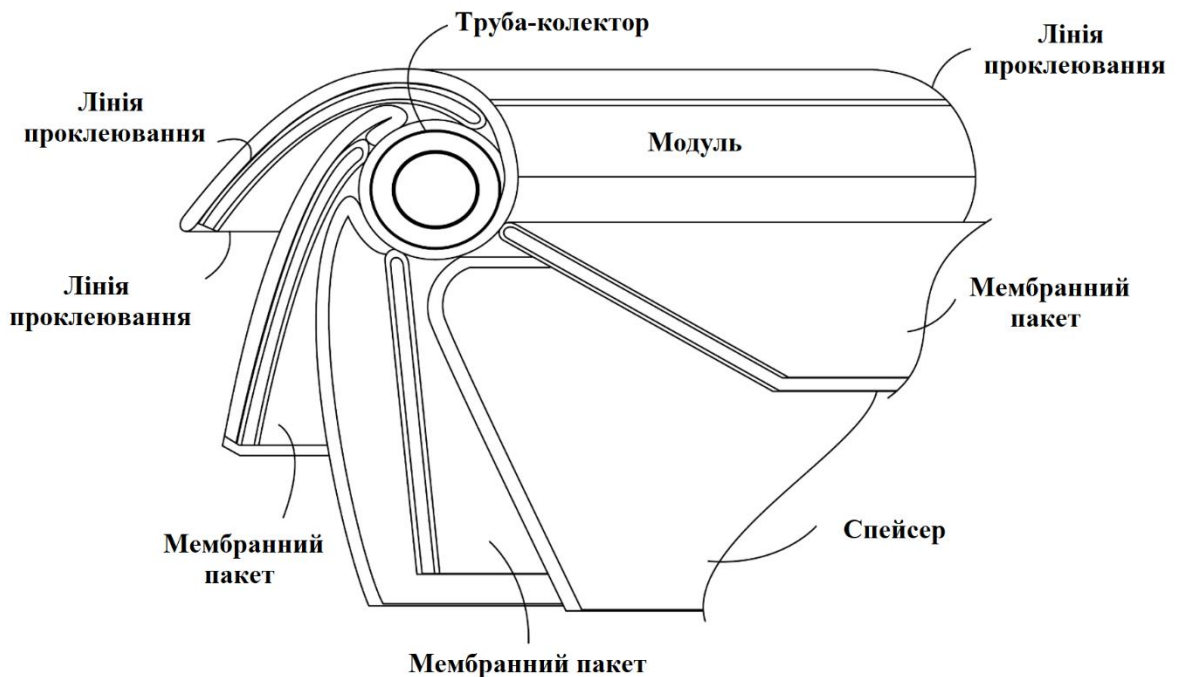


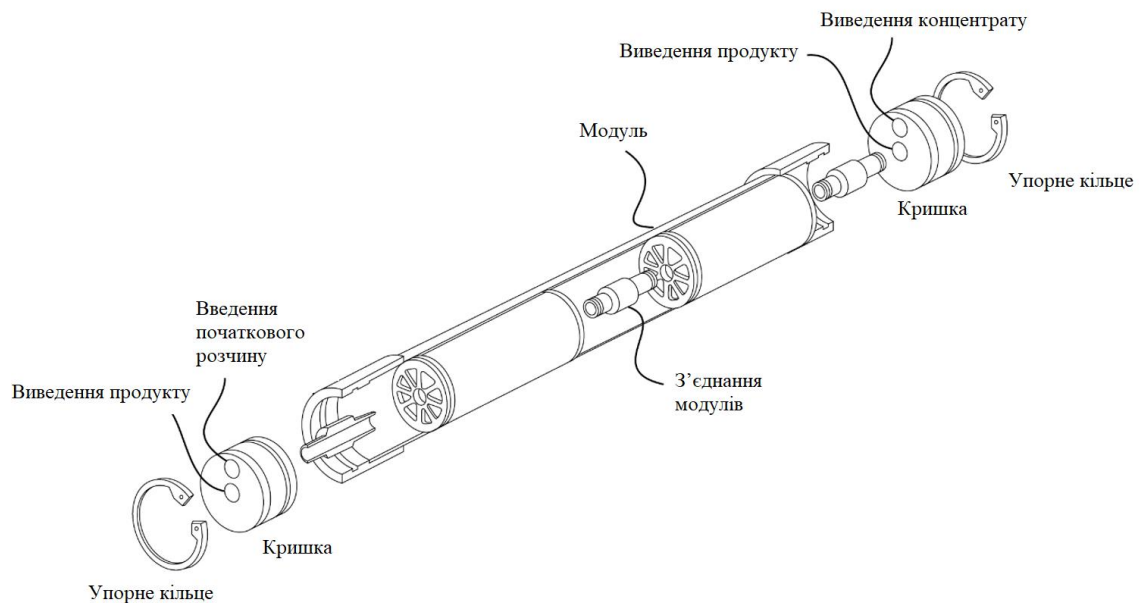
Рисунок 2.16 – Мультипакетний спіральний модуль

Мультипакетна конструкція мінімізує гідравлічний опір потоку пермеату, що рухається до центральної труби. Якщо одиничний пакет використовувати в мембранному модулі з великою поверхнею, то шлях, пермеат проходить до центральної труби становитиме декілька метрів, залежно від діаметра модуля. Такий довгий шлях пермеату буде спричиняти значний гідравлічний опір в дренажному каналі. Використання багатьох коротких пакетів гідравлічний опір в кожному пакеті підтримується на контрольованому рівні. Стандартні промислові спіральні модулі мають діаметр 8 дюймів (203,2 мм) і довжиною 40 дюймів (1016 мм). 12-дюймові модулі (діаметр 304,8 мм) довжиною до 60 дюймів (1524 мм) були виготовлені і служать для економії масштабу. Існує тенденція до зростання діаметрів модулів для більших установок. Приблизні площі поверхні мембран та кількості мембранних пакетів, що використовуються в промислових спіральних модулях довжиною 40 дюймів наведені в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3 – Типові параметри стандартних спіральних модулів

Діаметр модуля, дюйм	4	6	8	12
Кількість мембранних пакетів	4-6	6-10	15-30	30-40
Площа поверхні мембрани, м ²	3-6	6-12	20-40	30-60

Від чотирьох до шести мембранних модулів послідовно з'єднуються в одному корпусі. Зазвичай 8 дюймовий корпус, що містить 6 модулів має площу поверхні мембран 100-200 м². Корпус мембранного апарата з двома модулями показаний у розрізі на рисунку 2.17.

**Рисунок 2.17 – Корпус зі спіральними мембранними модулями**

На кінці кожного модуля закріплений антителископічний пристрій (АТП), який сконструйований для уникнення пересування частин модуля під дією прикладеного тиску. Модуль приєднується до корпусу за допомогою хвостових трубок, а герметичність з'єднання досягається гумовим ущільненням.

В деяких випадках при використанні спіральних модулів зворотного осмосу та ультрафільтрації в харчовій промисловості, може бути бажаним

дозволити невеликій порції вихідної рідини байпасувати з метою уникнення росту бактерій в рідині, яка б в іншому випадку була б нерухомою. Один зі шляхів досягнення цього байпасу є перфорація АТП, як показано на рисунку 2.18.

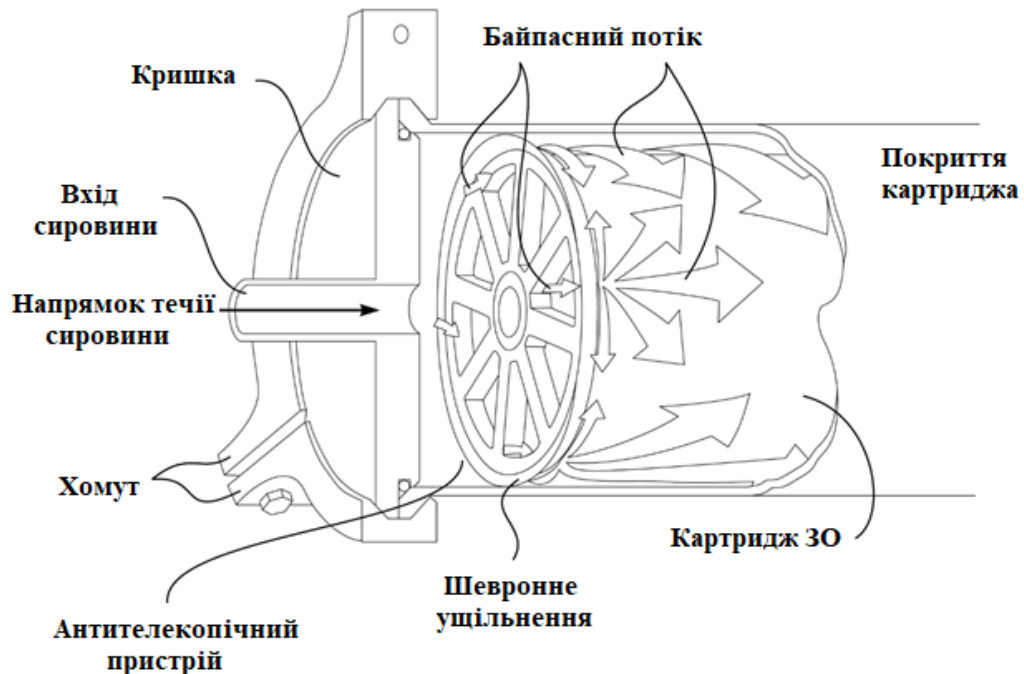


Рисунок 2.18 – Приклад байпасування в спіральному модулі

Модулі з порожнистими волокнами

Модулі з порожнистими волокнами формують у двох базових геометричних формах. Перша конструкція (рисунки 2.19) передбачає подачу розділюваної суміші в простір порожнистих волокон та використовується, наприклад, в системах виділення водню з газових сумішей або в системах зворотного осмосу. В таких модулях, пучок волокон розташований в корпусі. В систему нагнітається розділювана суміш в міжволокнистий простір, пермеат проходить через стінку волокна та виходить через відкриті кінці волокон. Цю конструкцію легко виготовити і вона дозволяє отримати великі площі поверхонь мембрани. Оскільки підложка волокна має витримувати відповідні гідростатичні тиски, волокна зазвичай мають малий діаметр, та товсті стінки, зазвичай внутрішній діаметр становить 50 мкм, а зовнішній 100-200 мкм.

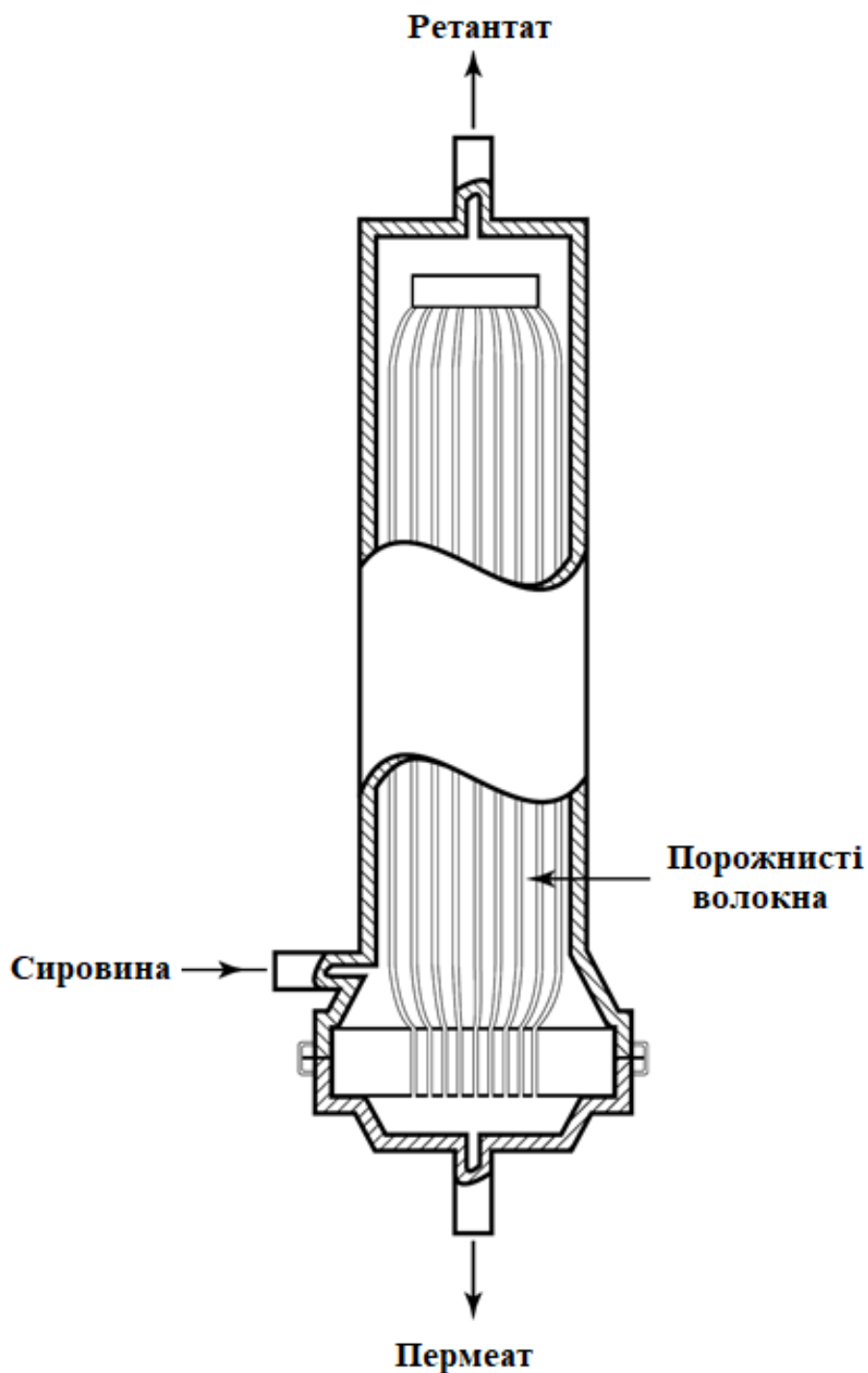


Рисунок 2.19 – Модуль з порожнистими волокнами і подачею сировини в простір між волокнами

Інший тип порожнистого модуля відрізняється подачею сировини в середину волокон (рисунок 2.20). Волокна в модулях цього типу відкриті з обох кінців і розділювана рідина циркулює через отвори в волокнах. Для

зменшення гідравлічного опору в середині волокон, діаметр зазвичай більший за той, що використовується в модулях з подачею в простір між волокнами. Ці, так звані, капілярні волокна використовуються в ультрафільтрації, первапорації та деяких системах газорозділення з низьким тиском. Надлишковий тиск сировини в цьому модулі зазвичай обмежується до 150 psi (1,034 МПа) .

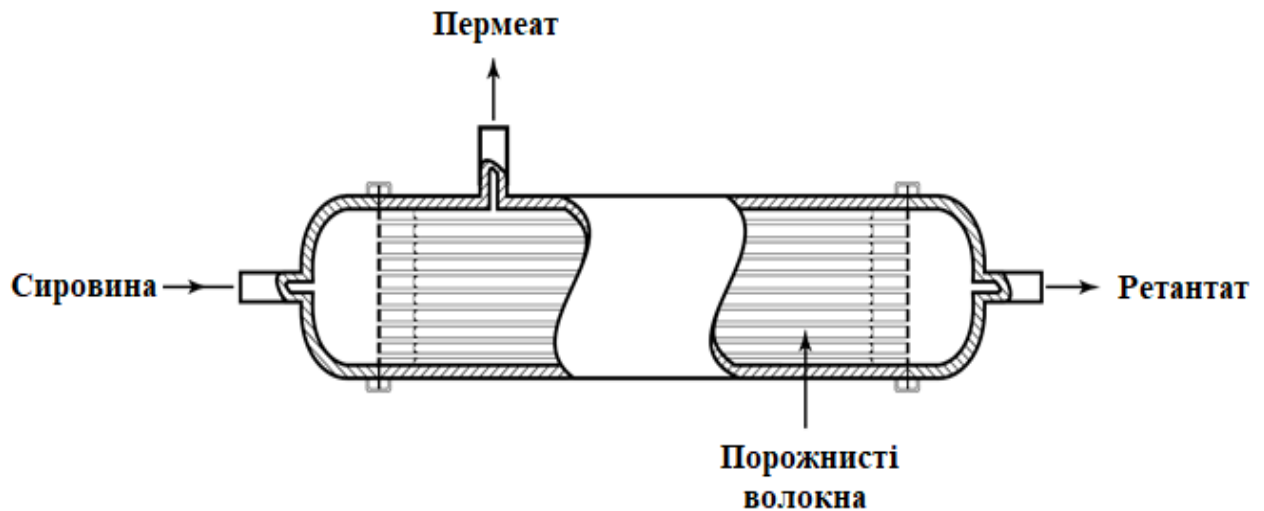


Рисунок 2.20 – Модуль з порожнистими волокнами і подачею сировини всередину волокон

В модулях з подачею сировини в середину волокон важливо переконатися, що волокна мають однаковий діаметр і проникність. Відмінності навіть у 10% від середніх параметрів волокон можуть призвести до нестабільної роботи модуля. Потік рідини через отвір в волокні пропорційний діаметру волокна в четвертому ступені, тоді як поверхня мембрани змінюється з другим ступенем. Цей ефект особливо важливий у отриманні азоту з повітря та штучних нирках, в яких рівень вилучення проникних компонентів за один прохід є бажаним. Якщо волокна мають різні діаметри, декілька значно більших або значно менших волокон можуть значно впливати на вилучення, яке досягається в модулі.

2.2 Дифузійно-мембранні процеси

2.2.1 Дифузійно-мембранні процеси. Мембранне газорозділення в пористих та непористих мембранах. Первапорація

Транспорт речовини в багатьох процесах, в тому числі природних, частіше за все природних, частіше за все здійснюється за рахунок дифузії, а не конвекції. Речовини самовільно дифундують з області з високим хімічним потенціалом в області з більш низьким хімічним потенціалом. До мембранних процесів, для яких рушійною силою є різниця концентрацій відносяться газорозділення, первапорація, діаліз, а також процеси за участі рідких мембран (слід пам'ятати, що в ряді випадків правильно говорити про різницю активностей, а не концентрацій). З урахуванням структурних і функціональних відмінностей процеси можна розділити за типом використовуваних в них мембран. В процесах газорозділення, первапорації і діалізу використовуються синтетичні, тверді (полімерні) мембрани. В деяких випадках в якості мембран використовують рідини з речовинами-переносниками або без них.

В той час як мікрофільтрація, ультрафільтрація та зворотний осмос – більш чи менш подібні процеси, газорозділення, первапорація і діаліз достатньо сильно відрізняються один від одного. Основна спільна риса останніх трьох процесів – це використання в них непористих мембран. Відмітимо, що термін «непористість» не несе інформації про проникність. Проникність газу через вискоеластичні чи склоподібні матеріали може відрізнятися більш, ніж на п'ять порядків, хоча обидва матеріали відносяться до непористих. Така велика різниця пов'язана з особливостями сегментальної рухливості, котра в склоподібному стані надзвичайно ускладнена. Присутність кристалів може додатково знижувати рухливість сегментів. Присутність низькомолекулярних пенетрантів, як правило, збільшує сегментальну рухливість і рухливість ланцюгів. Зі збільшенням концентрації

пенетратів (газу чи рідини) в середині полімерної мембрани зростає рухливість ланцюгів і, як наслідок, збільшується проникність (або коефіцієнт дифузії). Концентрація пенетранта в середині полімерної мембрани визначається переважно спорідненістю між пенетрантом і полімером.

При газорозділенні будь-які взаємодії між молекулами газу і матеріалом мембрани дуже слабо виражені, тому концентрація газу в мембрані дуже невеликі. Молекули газу повинні дифундувати крізь жорстку структуру мембрани, не чинячи на стан полімеру практично жодного впливу. В той же час, навіть при дуже низькій спорідненості пенетрантів такого типу, все ж таки спостерігається різниця, наприклад для азоту і діоксиду вуглецю. На противагу цьому, розчинність рідких пенетрантів в мембрані може бути значно вище, внаслідок чого ланцюги набувають більшої рухливості. При діалізі може спостерігатися навіть біль сильна взаємодія між рідиною і мембраною, що призводить до більш сильного набухання полімеру, і тоді відносно великі молекули дифундують крізь мембрану з відкритою таким способом пористою структурою.

Газорозділення

Газорозділення можна здійснити з використанням як пористих, так і непористих мембран. Однак механізм транспорту через мембрани цих типів є абсолютно різним.

Газорозділення в пористих мембранах.

Якщо транспорт здійснюється в'язким потоком, розділення газів не відбувається, оскільки середня довжина пробігу молекул газу дуже мала, порівняно з діаметром пори. Зі зменшенням діаметра пор в мембрані середня довжина пробігу молекули може стати більше діаметра пор. Такий тип потоку газу називається кнудсенівським і може бути виражений рівнянням:

$$J = \frac{\pi n r^2 D_k \Delta p}{R T \tau l} \quad (2.47)$$

де D_k – коефіцієнт кнудсенівської дифузії, який визначається за рівнянням:

$$D_k = 0,66 \left(\frac{8 R T}{\pi M_w} \right)^{0,5} \quad (2.48)$$

Інші величини, що входять до рівнянь (2.47) – (2.48) такі:

n - кількість речовини, моль;

Δp - перепад тиску через мембрану

R - універсальна газова стала

T - температура

τ - коефіцієнт, що враховує непрямолінійність каналів

l - товщина мембрани,

M_w - молекулярна маса.

Рівняння (2.47) – (2.48) показують, що потік обернено пропорційний кореню молекулярної маси. Для заданих мембрани і перепаду тиску вона служить єдиним параметром, що визначає потік. Відповідно, розділення двох газів за механізмом кнудсенівського потоку залежить від відношення квадратних коренів їх молекулярних мас. Це означає, що зазвичай досягаються низькі степені розділення. Більш високих ступенів розділення можна досягти лише при використанні каскадів, що включають декілька зв'язаних між собою модулів, що часто буває економічно не виправдано, тому до сих пір цей спосіб використовують в промисловому масштабі лише для збагачення гексафосфориду урану ($^{235}\text{UF}_6$), котрий відноситься до дуже дорогих речовин. Досягнутий фактор розділення $^{235}\text{UF}_6$ і $^{238}\text{UF}_6$ надзвичайно низький: в ідеальному випадку фактор розділення дорівнює 1,0043, але і цього значення не вдається досягнути на практиці (завод, де цей метод реалізований з використанням керамічних мембран, знаходиться в Трікастені, Франція). Слід відмітити, що при транспорті газів через непористі мембрани кнудсенівський

потік не відбувається. В той же час при використанні непористих композиційних мембран зі щільним верхнім шаром на підложці пористої структури кнудсенівський потік, величина якого залежить від розміру пор підложки дає певний внесок в загальний потік.

Газорозділення за допомогою непористих мембран.

Розділення газів непористими мембранами визначається різною проникненістю матеріалу мембрани для цих газів. Найпростішим способом опису дифузії газу є перший закон Фіка:

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (2.49)$$

де J – потік через мембрану, D – коефіцієнт дифузії, dc/dx – градієнт концентарції по обидва боки мембрани, що є рушійною силою дифузії.

Для стаціонарного стану після інтегрування це рівняння набуває вигляду:

$$J = \frac{D(c_0 - c_l)}{l} \quad (2.50)$$

де c_0 та c_l – концентрація на вході в мембрану і на виході з неї відповідно; l – товщина мембрани.

Концентрація зв'язана з парціальним тиском за законом Генрі, тому існує лінійний зв'язок між концентрацією в середині мембрани і парціальним тиском газу поза мембраною:

$$c = S \cdot p \quad (2.51)$$

де S – коефіцієнт розчинності.

Комбінація рівнянь (2.50) і (2.51) дає:

$$J = \frac{D \cdot S \cdot (p_0 - p_l)}{l} \quad (2.52)$$

Це рівняння зазвичай використовують для опису проникності мембрани для газу. Добуток коефіцієнтів дифузії і коефіцієнта розчинності називають коефіцієнтом проникнення P .

$$P = D \cdot S \quad (2.53)$$

Тоді рівняння (2.52) можна записати у вигляді:

$$J = \frac{P(p_0 - p_l)}{l} \quad (2.54)$$

Рівняння (2.54) показує, що потік через мембрану прямопропорційний різниці парціальних тисків і обернено пропорційний товщині мембрани. Ідеальна селективність (чи ідеальний фактор розділення) задається відношенням коефіцієнтів проникнення:

$$\alpha_{i/j \text{ ideal}} = \frac{P_i}{P_j} \quad (2.55)$$

Для багатьох газових сумішей реальний фактор розділення відрізняється від ідеального через можливу пластифікацію, яка спостерігається коли газ, що проникає, має хімічну спорідненість з полімером. Внаслідок пластифікації проникненість зростає, однак селективність як правило падає.

Реальний фактор розділення залежить також від тиску з обох боків мембрани. Максимальна ефективність розділення досягається при більших значеннях тисків (або коли $p_l/p_0 \rightarrow 0$), і селективність зменшується при зменшенні цієї величини. Рушійну силу можна створювати, прикладаючи високий тиск на вході в мембрану чи підтримувати низький тиск з боку пермеату. Схема процесу представлена на рисунку 2.21.

Застосування газорозділення:

- якщо не вимагається висока селективність, можна використовувати високо проникні матеріали, наприклад для збагачення повітря киснем для медичних потреб, процесів горіння, отримання стерильного повітря для аеробної ферментації. Інше використання – відділення органічних парів від газів, що не конденсуються, коли високих селективностей можна досягнути при використанні

високопроникних матеріалів. Проникненість будь-якого високоеластичного матеріалу для азоту нижча, ніж для будь-яких органічних парів, що і визначає можливість вибору в таких випадках високопроникного високоеластичного полімеру;

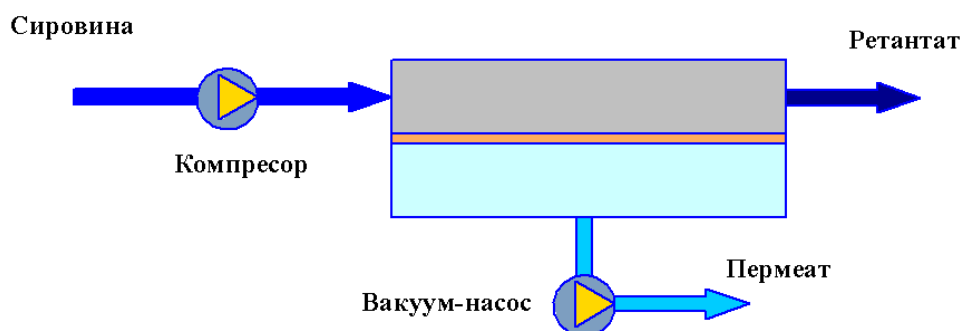


Рисунок 2.21 – Схема процесу газорозділення

- Якщо вимагаються забезпечити високу селективність, то необхідно використовувати низькопроникні мембрани на основі склоподібних полімерів. Практичне використання вимагає знаходження балансу між проникністю і селективністю. Для цієї групи можна навести велику кількість прикладів:
 - Розділення метану і вуглекислого газу. Задача розділення цих газів виникає в багатьох технологічних процесах: очищення метану, що виникає при переробці відходів, виділення метану з природних газів, а також вилучення вуглекислого газу в процесах підвищення якості нафтопродуктів.
 - Водень та гелій в суміші з іншими газами. Водень та гелій мають відносно малі, порівняно з іншими газами розміри молекул і проявляють високі фактори розділення у випадку склоподібних полімерів. Розділення застосовують при вилученні водню з відхідних газів синтезу аміаку, нафтопереробних установок і синтезу метанолу.

- Сірководень/метан. Крім вуглекислого газу природний газ може містити значну кількість сірководню. Цей газ надзвичайно токсичний, викликає корозію, тому його концентрація повинна бути знижена.
- Кисень/азот. Задача розділення в цьому випадку може диктуватися або необхідністю отримання повітря, збагаченого киснем, або повітрям, збагаченим азотом. Збагачене азотом повітря (95-99%) використовується як інертний газ для зберігання палив в резервуарах.
- Водяна пара в газових сумішах – всі випадки осушення газів.
- Діоксид сірки з димових газів – екологічно важливе очищення димових газів від сірки.

Первапорація

Первапорація – це процес, в якому рідина при атмосферному тиску контактує з вхідною поверхнею мембрани, а на протилежному боці мембрани пермеат видаляється у вигляді пари з низьким парціальним тиском. Низький парціальний тиск досягається або шляхом використання газу-носія, або вакуум насоса. Парціальний тиск з боку пермеату має бути значно нижчим за тиск насичених парів. Схема процесу первапорації показана на рисунку 2.22.

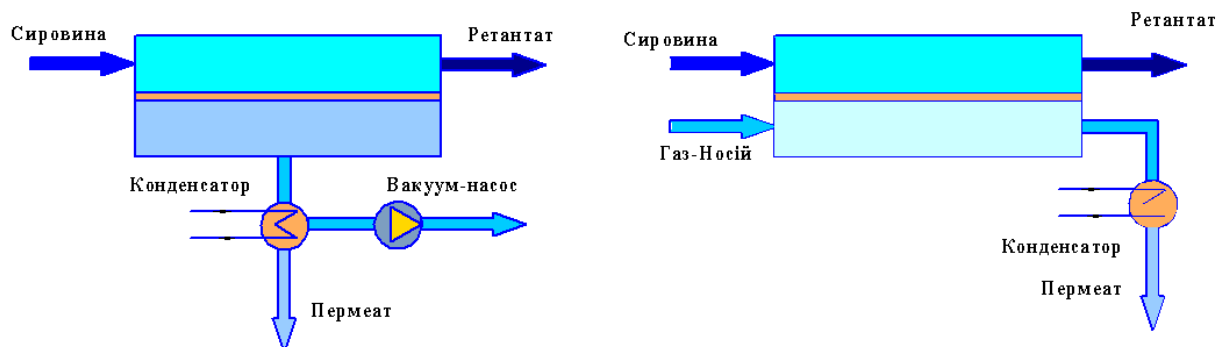


Рисунок 2.22 – Схема процесу первапорації

Суттєво, що процес включає три послідовних стадії:

- селективна сорбція на вхідній поверхні мембрани;
- селективна дифузія через мембрану;
- десорбція в пароподібну фазу на вихідній поверхні.

В складному процесі, яким є первапорація, відбувається перенесення маси та енергії. Мембрана діє як бар'єр між двома фазами – рідиною та паром, причому вважається, що фазовий перехід відбувається на всій довжині від входу в мембрану до утворення пермеату. Це означає, що необхідно підводити теплоту, щонайменше достатню для випаровування. Через співіснування рідини та пари первапорацію часто відносять до своєрідного екстракційно-дистиляційного процесу, в якому мембрана виконує роль третього компонента. В той же час в основі принципу розділення за допомогою дистиляції лежить рівновага пара-рідина, тоді як розділення при первапорації засновано на різниці коефіцієнтів розчинності і дифузії. Рівновага пара-рідина безпосередньо впливає на рушійну силу процесу, а внаслідок цього і на характеристики розділення.

Стадія десорбції дає незначний внесок в опір перенесенню. Транспорт може бути описаний за допомогою механізму розчинення-дифузії. В якому селективність визначається селективною сорбцією та/або селективною дифузією. Справді, мембрани одного і того ж типів чи мембранного матеріалу можуть бути використані як для газорозділення, так і для первапорації. Проте спорідненість рідини до полімеру зазвичай значно перевищує спорідненість газу, що і визначає розчинність рідини в полімері. Такий ефект спостерігається для органічних парів, відносно яких спостерігається більша проникність високоеластичних полімерів, ніж для газів, наприклад азоту.

Процес первапорації використовується, в основному для відділення (точніше видалення) малих кількостей одного з компонентів рідкої суміші. При використанні високоселективних мембран використовується лише енергія, що дорівнює теплоті випаровування майже чистого пермеату. Такий спосіб розділення стає надзвичайно привабливим для розділення азеотропів.

Найбільш важливе застосування первапорація знаходить в хімічній промисловаості, хоча також використовується в харчовій та фармацевтичній промисловості, перш за все для концентрування чутливих до нагрівання продуктів, а також для вирішення завдань захисту довкілля. Через те, що число можливих застосувань первапорації дуже велике, корисно зробити класифікацію на водні та неводні суміші з подальшою деталізацією в середині цих класів.

Водні суміші

Тут корисно розділяти два основних типи задач: відділення малих кількостей води від органічного розчинника (дегідратація) або очищення води від малих кількостей органічного розчинника.

Дегідратація:

Видалення води зі спирту та інших органічних розчинників;

Видалення слідів води з хлорпохідних вуглеводнів

Очищення води від органічних речовин:

Видалення спирту з ферментаційного середовища;

Видалення летких органічних забрудників (ароматичних сполук, хлорпохідних вуглеводнів) зі стічних вод

Неводні суміші.

Для таких систем слід ввести підрозділи:

Полярна/неполярна рідини

Спирти/ароматичні сполуки (наприклад, метанол/толуол);

Спирти/аліфатичні сполуки (етанол/гексан)

Суміші спиртів ароматичних та аліфатичних рідин:

Циклогексан/бензол

Гексан/толуол

Суміші насичених і ненасичених вуглеводнів

Бутан/бутен

Ізомери – ізомерні ароматичні вуглеводні C8.

2.2.2 Діаліз. Звичайний і доннанівський діаліз. Діалізні мембрани

При діалізі розчинені речовини під дією градієнта концентрації дифундують з одного боку мембрани до іншого, утворюючи діалізат чи пермеат. Розділення розчинених речовин досягається через різну швидкість їх перенесення через мембрану, що обумовлено різницею молекулярного розміру. Для досягнення більшого потоку, товщина мембрани повинна бути по можливості малою. Процес діалізу схематично показаний на рисунку 2.23.

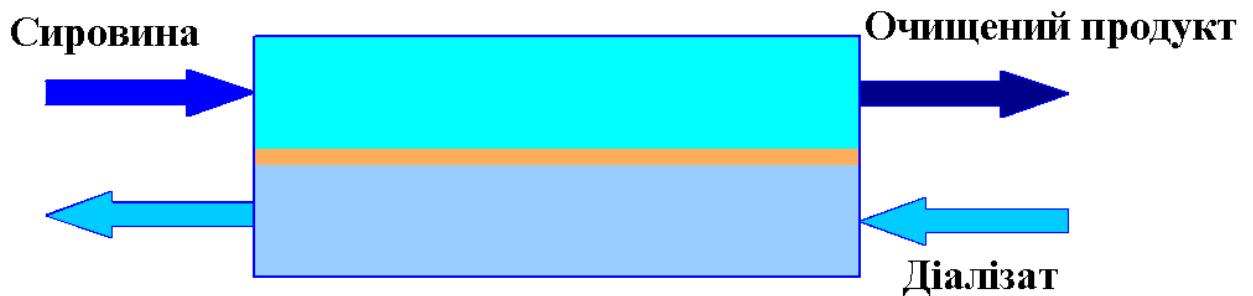


Рисунок 2.23 – Схема процесу діалізу

Транспорт речовини при діалізі відбувається внаслідок дифузії через непористі мембрани, і для того, щоб понизити опір дифузії застосовують мембрани здатні сильно набухати. В результаті набухання коефіцієнти дифузії збільшуються порівняно з мембранами, що не набухають. Ця різниця може бути досить суттєвою. Так, наприклад, коефіцієнт дифузії низькомолекулярного компонента в полімері варіюється від 10^{-19} м²/с для склоподібних чи кристалічних полімерів до 10^{-9} м²/с для полімеру, що сильно набухає, при чому швидкість перенесення маси змінюється таким же чином. Це значить, що опір мембрани збільшується зі збільшенням молекулярної маси компонента і зменшенням степені набухання мембрани. Низькомолекулярні іонні (солі) і нейтральні (сечовина) компоненти швидко проходять через мембрану, в той час як транспорт більш високомолекулярних речовин чинить куди більший опір.

Діаліз, чи звичайний діаліз пов'язаний з фузією нейтральних молекул. При діалізі електроліту з використанням заряджених мембран внаслідок неоднакового розподілення іонів виникає ефект Доннана, що накладається на нормальний процес діалізу. В цьому випадку діаліз називається діалізом Доннана.

Транспорт при звичайному діалізі

Діаліз являється дифузійним процесом. і транспорт можна описати простим дифузійним рівнянням:

$$J_s = \frac{D_s K_s}{l} \Delta c_s \quad (2.56)$$

де D_s – коефіцієнт дифузії розчиненої речовини; K_s – коефіцієнт розчинення чи розподілення; l – товщина мембрани; Δc_s – різниця концентрацій по обидва боки мембрани. Виникнення потоків розчиненої речовини призводить до одночасного осмосу розчинника в протилежному напрямку, тобто з комірки з низькою концентрацією в комірку з високою. Осмотичний потік пропорційний різниці осмотичних тисків. Потоки розчиненої речовини і розчинника не є незалежними один від одного, а спряжені один з одним. Внаслідок дифузії розчиненої речовини різниця концентрацій зменшується, що призводить до зменшення різниці осмотичних тисків і зменшенню потоку розчинника. З іншого боку, потік розчинника у комірку з більшою концентрацією також призводить до зниження концентрації розчиненої речовини з боку сировини, і різниця концентрацій також зменшується, що призводить до зменшення потоку розчиненої речовини.

Наведені рівняння занадто прості для описання процесу реального діалізу. При проведенні процесу в протитечійному режимі концентрація по обидва боки мембрани є функціями відстані від входу в мембранний апарат. Це значить, що для опису процесу необхідно використовувати інші рівняння, що враховують баланс мас. Крім того, може спостерігатися концентраційна поляризація, при якій опір перенесенню визначається не лише мембраною, а і

опором пограничних шарів. Загальний коефіцієнт перенесення маси можна визначити за трьома опорами відповідно формули:

$$\frac{1}{k_0} = \frac{1}{k_1} + \frac{l}{P_s} + \frac{1}{k_2} \quad (2.57)$$

де k_1 і k_2 - коефіцієнти перенесення маси в пограничних шарах по обидва боки мембрани, $P_s = D_s K_s$. За відсутності опору пограничних шарів, потік розчиненої речовини виражається рівнянням (2.56).

Мембрани для діалізу

Діаліз використовується в основному для відділення низькомолекулярних компонентів від високомолекулярних. Механізм такого розділення оснований на різниці молекулярних мас і описується рівнянням Стокса-Ейнштейна, згідно якого радіус молекули становить:

$$r = \frac{kT}{6\pi\eta D} \quad (2.58)$$

Хоча це рівняння строго може застосовуватися лише для сферичних і доволі великих частинок, воно може бути використане як перше наближення для молекул чи частинок меншого розміру.

Відомо, що діаліз використовується, як правило, для водних розчинів. рушійна сила діалізу – різниця концентрацій, а розділення засновано на різниці молекулярних мас. Незалежно від того, який розчинник – вода чи органічна рідина, для досягнення достатніх швидкостей транспорту мембрани повинні сильно набухати, що неминуче пов'язано зі зменшенням селективності. Необхідно проводити оптимізацію системи з урахуванням швидкості дифузії і набухання. Крім того корисно використовувати більш тонкі мембрани.

Для водних систем використовуються гідрофільні полімерні матеріали, такі як целофан чи купрофан, які є похідними целюлози. Крім того використовуються інші гідрофільні матеріали, такі як ацетат целюлози, омилений ацетат целюлози (регенерована целюлоза), полівініловий спирт, поліакрилова кислота, полі метилметакрилат, співполімери етилену і

вінілацетату чи етилену і вінілового спирту, а також більш гідрофобні матеріали, наприклад полікарбонати.

Застосування діалізу

Найважливіше застосування – гемодіаліз, при якому мембрана використовується як штучна нирка для людей, що страждають на ниркову недостатність. Діалізні мембрани можуть повністю замінити нирку і здатні видаляти токсичні низькомолекулярні компоненти: сечовину, креатин, фосфати і сечову кислоту. Це досягається прокачуванням крові через діалізатор, який являє собою порожнистоволоконний модуль. Одна з головних вимог до мембранних матеріалів – це їх сумісність з кров'ю. Часто в якості антикоагулянта в кров до її потрапляння в модуль додають гепарин. Крім токсичних компонентів через мембрану можуть дифундувати деякі нетоксичні важливі для організму розчинені низькомолекулярні сполуки. Наприклад, таким чином відділяються електроліти (іони натрію і калію), якщо в якості другої фази взяти чисту воду, а оскільки електролітний баланс дуже важливий для організму, то при діалізі в якості пермеату використовують фізіологічні сольові розчини. Такі умови нівелюють рушійну силу транспорту цих іонів.

Іноді для видалення з крові шкідливих продуктів метаболізму використовують пористі мембрани, такі процеси називають гемофільтрацією; в них використовуються мембрани ультрафільтраційного типу. Процеси гемодіалізу і гемофільтрації суттєво відрізняються за своєю природою: перший ґрунтується на дифузії а інший на конвекції. Оскільки швидкості гемофільтрації набагато більші, ніж при гемодіалізі, необхідно проявляти обережність в зв'язку з можливим зневодненням організму пацієнта.

Крім того діаліз використовується для видалення соди з колоїдного розчину геміцелюлози у виробництві віскози, а також при видаленні спирту з пива.

Ефект Доннана

Коли мембрана іон селективна, а розчин містить декілька типів іонів, то відбувається нееквівалентне розподілення іонів в мембрані. Відповідно

повинна з'явитися величина, що визначається різницею осмотичного і електричних потенціалів, що називається потенціалом Доннана або мембранним потенціалом. Отримані Доннаном результати узгоджувалися з простою теорією ідеальних розчинів.

Ефект Доннана зазвичай спостерігається в двох випадках: для розчинів сильних електролітів і для колоїдних систем. Як правило, колоїдні частинки електролітів занадто великі, щоб проникнути через мембрану, тому вона діє як іон селективна, пропускаючи лише невеликі (звичайні) іони.

Розглянемо іонообмінну мембрану в контакті з іонним розчином: іони, однойменно заряджені з іонами, зв'язаними з матеріалом мембрани, не можуть проходити через мембрану. Цей ефект відомий як виключення Доннана і може бути описаний термодинамікою рівноважних процесів. Можна розрахувати хімічний потенціал іонного компонента

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(m_i) + RT \ln(\gamma_i) + z_i F \psi \quad (2.59)$$

де m_i – моляльна концентрація, γ_i – коефіцієнт активності; z_i – валентність іонів; F – стала Фарадея; ψ – електричний потенціал.

В рівняння (2.59) слід використовувати активності внаслідок зазвичай неідеальної поведінки розчинів електролітів (ідеальну поведінку можна очікувати при дуже низьких концентраціях). Активності катіона або аніона виражені тут як добутки моляльної концентрації і коефіцієнта активності. Для мембрани можна записати:

$$\mu_i^m = \mu_i^{0m} + RT \ln(m_i^m) + RT \ln(\gamma_i^m) + z_i F \psi^m \quad (2.60)$$

Величини з індексом m відносяться до мембранної фази. При рівновазі електричні потенціали однакові: $\mu_i = \mu_i^m$. Якщо прийняти, що ця рівність зберігається і для стандартних станів обох фаз ($\mu_i^0 = \mu_i^{0m}$), отримаємо таке рівняння, в якому $E_{don} = \psi^m - \psi$:

$$\frac{m_i}{m_i^m} = \frac{\gamma_i^m}{\gamma_i} \exp\left(\frac{z_i F E_{don}}{RT}\right) \quad (2.61)$$

$$E_{don} = \frac{RT}{z_i F} \ln \left(\frac{\gamma_i^m m_i^m}{\gamma_i a_i} \right) \quad (2.62)$$

або:

$$E_{don} = \frac{RT}{z_i F} \ln \left(\frac{a_i^m}{a_i} \right) \quad (2.63)$$

Або для випадку розбавлених розчинів, коли $a_i \approx c_i$:

$$E_{don} = \frac{RT}{z_i F} \ln \left(\frac{c_i^m}{c_i} \right) \quad (2.64)$$

Це рівняння може бути застосоване для простих розрахунків. Для розчину даного одновалентного електроліту при концентраціях, які в 10 раз, при рівновазі на границі розділу фаз встановлюється різниця потенціалів $E_{dop} = [(8.314 \cdot 298) / 96500] \cdot \ln(1/10) = 59$ мВ. На справді, слід було б врахувати тиск набухання, що виникає внаслідок набухання зшитої полімерної сітки, тому в праву частину рівняння (2.64) повинен бути доданий член $\pi \cdot V_i$. Однак цей член мало впливає на розподіл іонів. Тиск набухання головним чином визначається густиною фіксованих зарядів (іонообмінною ємністю).

Потенціал Доннана приводить до виникнення потенціалу на границі мембрана – розчин, величина якого визначається розподілом іонів, як показано на рисунку 2.24. Такий розподіл іонів в значній мірі визначає транспорт заряджених частинок. Представлений на рисунку 2.24 випадок відповідає відштовхуванню аніонів від границі поділу, внаслідок однойменності заряду з фіксованим зарядом іонообмінної мембрани.

Розглянемо тепер іонообмінну мембрану з фіксованим негативним зарядом (R^-) і з Na^+ в якості контріона, що поміщається в розбавлений розчин хлориду натрію ($NaCl$), як показано на рисунку 2.25. Вважаючи розчин ідеальним, прирівнюємо активності до концентрацій ($a_i = c_i$). Іони Na^+ та Cl^- , а також молекули води можуть вільно дифундувати з розчину в мембранну фазу, хоча іони Na^+ можуть дифундувати лише в комбінації з іонами Cl^- . В

стані рівноваги однакова кількість іонів повинно продифундувати в обох напрямках. Це означає що:

$$[c_{\text{Na}^+}]^m \cdot [c_{\text{Cl}^-}]^m = [c_{\text{Na}^+}] \cdot [c_{\text{Cl}^-}] \quad (2.65)$$

Де індекс m відноситься до фази мембрани.

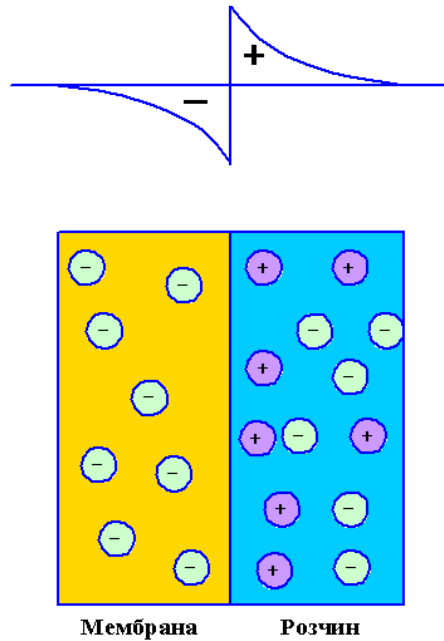


Рисунок 2.24 – Схема розподілу іонів на межі розділу фаз розчин–мембрана (мембрана містить фіксовані заряди)

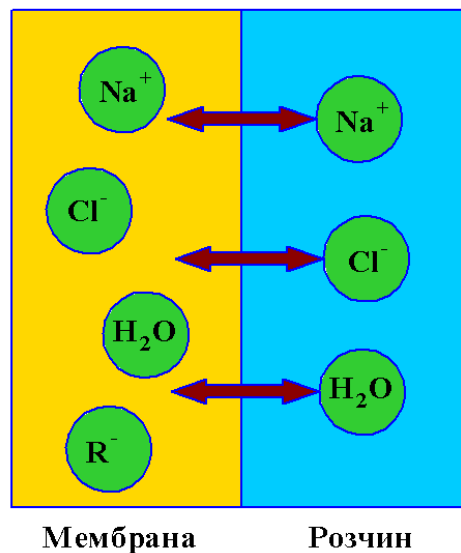


Рисунок 2.25 – Рівновага Доннана в поліелектролітній мембрані з фіксованими негативними зарядами, що контактує з водним розчином NaCl

Внаслідок електронейтральності:

$$[c_{\text{Na}^+}]^m = [c_{\text{Cl}^-}]^m + [c_{\text{R}^-}]^m \quad (2.66)$$

Комбінація рівнянь (2.65) і (2.65) дає:

$$[c_{\text{Cl}^-}]^m \cdot ([c_{\text{Cl}^-}]^m + [c_{\text{R}^-}]^m) = [c_{\text{Na}^+}] \cdot [c_{\text{Cl}^-}] \quad (2.67)$$

І при умові $[c_{\text{Na}^+}] = [c_{\text{Cl}^-}]$ рівняння (2.67) переходить в:

$$[c_{\text{Cl}^-}]^m \cdot [c_{\text{R}^-}]^m + ([c_{\text{Cl}^-}]^m)^2 = [c_{\text{Cl}^-}]^2 \quad (2.68)$$

або:

$$\frac{[c_{\text{Cl}^-}]}{[c_{\text{Cl}^-}]^m} = \sqrt{\frac{[c_{\text{R}^-}]^m}{[c_{\text{Cl}^-}]^m} + 1} \quad (2.69)$$

Це рівняння описує іонну або «доннанівську» рівновагу електролітів в присутності зарядженої мембрани (або заряджених макромолекул) з густиною заряду R^- .

Аналогічний розподіл виникає при розділенні розчинів сумішей електролітів мембраною, яка здатна пропускати одні іони і затримувати інші.

Водний розчин NaCl розділений мембраною на дві секції. Мембрана проникна як для іонів натрію, так і для іонів хлору. В одну з секцій додамо трохи солі NaX (наприклад, сіль органічної кислоти – лимонної, стеаринової, пальмітинової тощо), що повністю дисоціює (рисунок 2.26).

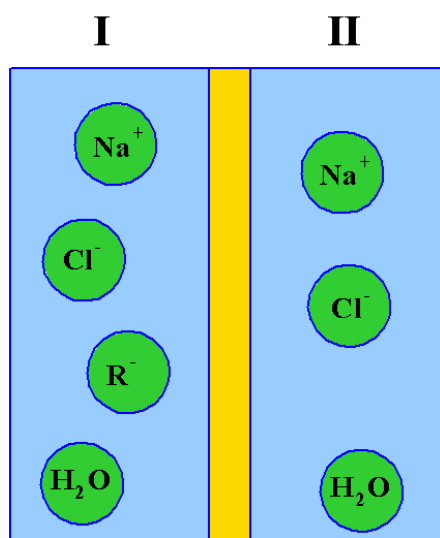


Рисунок 2.26 – Рівновага Доннана в суміші електролітів

Загальний іон натрію і іон хлору будуть проходити на інший бік доти, поки не встановиться рівновага, хода доданий іон X^- , для якого мембрана непроникна, залишається в попередній секції. Умови термодинамічної рівноваги вимагають, щоб активності будь-якого дифундуючого компонента були рівні з обох боків мембрани.

$$a_{H_2O}^I = a_{H_2O}^{II} \quad (2.70)$$

$$a_{NaCl}^I = a_{NaCl}^{II} = a_{Na^+}^I + a_{Cl^-}^I = a_{Na^+}^{II} + a_{Cl^-}^{II} \quad (2.71)$$

Припускаючи, що розчин ідеальний, замінимо активності концентраціями:

$$a_{NaCl}^I = a_{NaCl}^{II} = a_{Na^+}^I + a_{Cl^-}^I = a_{Na^+}^{II} + a_{Cl^-}^{II} \quad (2.72)$$

Припускаючи, що розчин ідеальний, замінимо активності концентраціями:

$$c_{Na^+}^I + c_{Cl^-}^I = c_{Na^+}^{II} + c_{Cl^-}^{II} \quad (2.73)$$

Умова електронейтральності вимагає також, щоб:

$$c_{Na^+}^I = c_{X^-}^I + c_{Cl^-}^I \quad (2.74)$$

$$c_{Na^+}^{II} = c_{Cl^-}^{II} \quad (2.75)$$

Поєднуючи ці рівняння можна отримати співвідношення Доннана:

$$\left(\frac{c_{NaCl}^{II}}{c_{NaCl}^I} \right)^2 = 1 + \frac{c_{NaX}^I}{c_{NaCl}^I} \quad (2.76)$$

Рівняння (2.76) за формою аналогічне рівнянню (2.69). З цього рівняння видно, що нееквівалентне розподілення дифундуючої солі досягається в рівноважних умовах. Співвідношення концентрації хлориду натрію в двох секціях завжди більше одиниці, оскільки величини концентрації не можуть приймати від'ємних значень.

Ефект Доннана використовується в процесах діалізу електrolітів, який може протікати як з зарядженими так і з нейтральними мембранами.

При використанні іонообмінних мембран часто накладають різницю потенціалів (зокрема в електродіалізі). В таких випадках на розчинені іони

діють дві сили: різниця електричних потенціалів і різниця концентрацій. В цих умовах транспорт іонів можна описати комбінацією цих процесів, тобто дифузією Фіка і транспортом іонів під дією електричного поля (електропровідність). Результируюче рівняння відоме як рівняння Нернста-Планка:

$$J_i = -D_i \frac{dc}{dx} - z_i F m_i c_i \frac{dE}{dx} \quad (2.77)$$

Як зазначалося раніше, розширене рівняння Нерста-Планка враховує додаткове перенесення речовини за рахунок конвекції.

2.3. Термомембранні процеси

2.3.1 Термомембранні процеси. Мембранна дистиляція

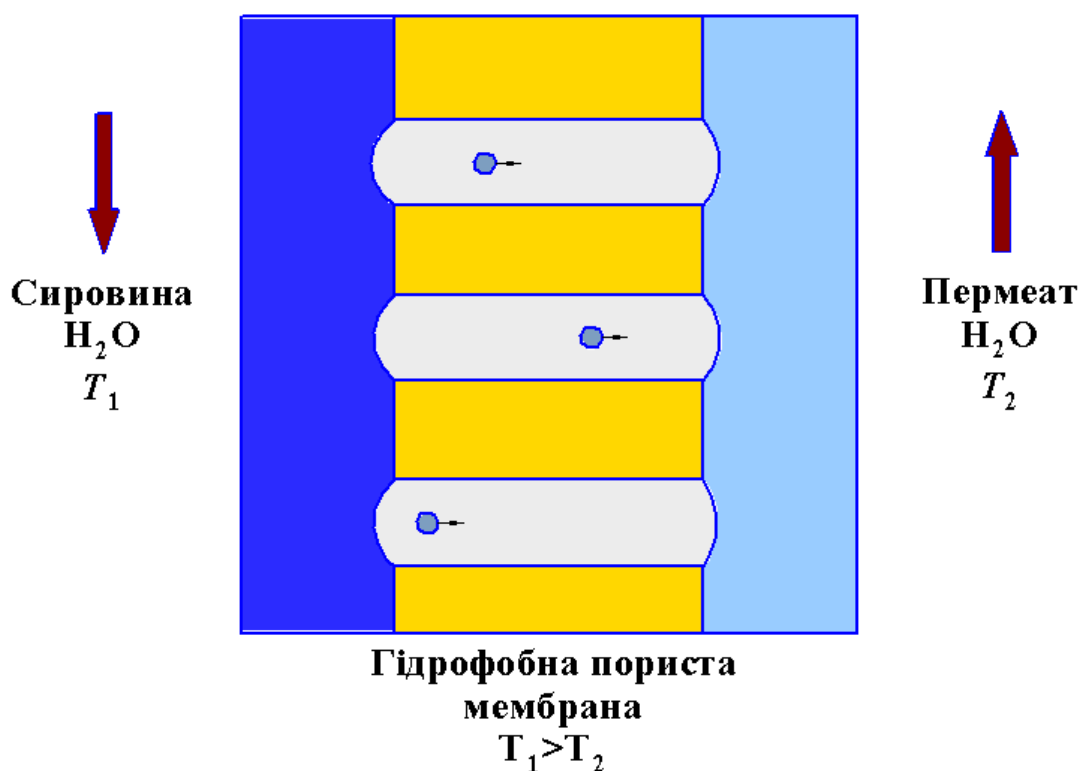
Більшість мембранних процесів являються ізотермічними і в якості рушійної сили може виступати різниця концентрацій, тисків або електричного потенціалу.

Якщо мембрана розділяє дві фази, що мають різну температуру, теплота буде передаватися від фази з більш високою температурою до фази з більш низькою температурою. Перенесення теплоти виражається простим феноменологічним рівнянням, відомим як закон Фур'є (рівняння (1.5)), що зв'язує потік теплоти з відповідною рушійною силою, а саме різницею температур. Крім потоку теплоти спостерігається також потік маси, а процес називається термоосмосом або термодифузією.

Іншим мембранним процесом, що протікає під дією градієнта температури, є мембранна дистиляція. Нехай пориста мембрана розділяє дві рідини, що не змочують мембрану. В тому випадку, коли рідини знаходяться при різних температурах, різниця тисків пари, що виникає в цьому випадку, змушує молекули пари проникати із високотемпературної частини (високий тиск пари) в низькотемпературну (низький тиск пари).

Мембранна дистиляція

Процес мембранної дистиляції відбувається в системі, в якій дві рідини чи два розчини, що розділені пористою мембраною, підтримуються при різних температурах. Рідини чи розчини не повинні змочувати стінки пор мембрани, оскільки в іншому випадку за рахунок капілярних сил пори миттєво наповняться рідиною. Таким чином, у випадку водних розчинів потрібно використовувати незмочуванні гідрофобні мембрани. Схема процесу мембранної дистиляції наведена на рисунку 2.27.



Рисунку 2.27 – Схема процесу мембранної дистиляції

Якщо обидві рідкі фази представлені чистою водою, то за відсутності різниці температур система знаходиться в рівновазі і транспорт в ній відсутній. Якщо температуру однієї з фаз підвищити, то на мембрані виникне градієнт температур, що призводить до різниці тисків пари по обидва боки мембрани. Таким чином молекули, що перетворилися в пару, будуть

переноситися через пори мембрани з боку з більшим тиском парів на бік з меншим тиском парів. Утворений транспорт здійснюється в три стадії:

- випаровування на боці з більшою температурою;
- перенесення молекул, що перейшли в пару, через пори гідрофобної пористої мембрани;
- конденсація на боці з більш низькою температурою.

Мембранна дистиляція є єдиним мембранним процесом, в якому мембрана безпосередньо в акті розділення не приймає участі і її єдина функція зводиться до ролі бар'єра між двома фазами. Селективність процесу повністю визначається рівновагою в системі рідина-пара. Отже, компонент з найбільшим парціальним тиском матиме найбільшу швидкість перенесення. Наприклад у випадку суміші етанол вода в умовах, коли мембрана не змочується розчинами спирту низької концентрації, обидва компоненти будуть переноситися через мембрану, але швидкість перенесення етанолу завжди буде вищою, ніж у води. У випадку сольових розчинів, наприклад хлориду натрію в воді, створюється лише тиск парів води, оскільки тиск парів солі нехтовно малий. В такому випадку лише вода буде проникати крізь мембрану, при чому з дуже високою селективністю.

Перенесення летких компонентів через мембрану може бути описане феноменологічним рівнянням, в якому потік пропорційний рушійній силі, тобто різниці температур по обидва боки мембрани. Різниця температур приводить до різниці тисків пари (зв'язок між тиском пари і температурою визначається рівнянням Клаузіуса–Клапейрона):

$$\ln(P) = \frac{\Delta H_{vap}}{RT} + C \quad (2.78)$$

(Для неідеальних систем необхідно користуватися іншими емпіричними співвідношеннями, наприклад співвідношенням Уілсона, Маргуліса і ван Лаара).

Феноменологічне рівняння для потоку має такий вигляд:

$$J_i = B \cdot \Delta p_i \quad (2.79)$$

В цьому виразі потік визначається двома параметрами: параметр B характеризує властивості мембрани, а параметр Δp_i – умови здійснення процесу. Коефіцієнт пропорційності B залежить від таких властивостей мембрани, як природа матеріалу (ступінь гідрофобності або гідрофільності), структура пор, пористість, котра повинна бути по можливості високою. Розподілення пор по розмірам в мембрані повинно бути достатньо вузьким, особливо це стосується великих пор, оскільки вони змочуються в першу чергу. Параметр Δp_i , навпаки, залежить тільки від різниці температур.

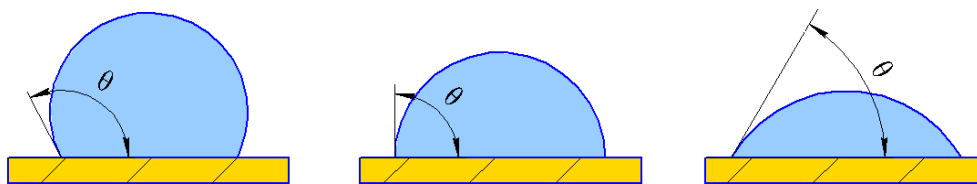
Не менш важливими параметрами процесу є гідродинамічні умови (швидкість потоку) і конструкція модулів, оскільки від них залежить температурна поляризація системи і, відповідно, і величина рушійної сили.

Параметри мембранної дистиляції

Мембранна дистиляція ґрунтується на концепції, що дистиляція відбувається в середині пористої мембрани. Обов'язковою властивістю дистиляційної мембрани має бути її незмочуваність рідкою фазою, оскільки при змочуванні рідина самовільно заповнює пори мембрани. Змочуваність визначається взаємодією між рідкою фазою і полімерним матеріалом мембрани, при чому незмочуваність спостерігається при низькій спорідненості між фазами. Оцінити змочування можна шляхом вимірювання контактних кутів в трифазному контакті: крапля поміщається на непористу плоску, гладку поверхню і вимірюється її контактний кут. При малій спорідненості контактний кут θ буде більше 90° , а рідина не буде змочувати тверду поверхню. Принцип вимірювання контактних кутів показаний на рисунку 2.28.

При змочуванні ($\theta < 90^\circ$) рідина просочує пори пористого матеріалу. Це явище описується рівнянням Лапласа:

$$\Delta p = -\frac{2\gamma_1}{r} \cos(\theta) \quad (2.80)$$



Рисунку 2.28 – Контактний кут рідкої краплі на поверхні твердого непористого матеріалу

При $\theta > 90^\circ$ виконуються нерівності $\cos(\theta) < 0$ і $\Delta p > 0$, тому, згідно рівнянню Лапласа, рідина буде проникати в мембрану тільки при накладанні тиску. Отже змочуваність залежить від трьох факторів:

- розміру пор (r);
- поверхневого натягу рідини (γ_1);
- поверхневої енергії мембранного матеріалу, тобто від величини θ або $\cos(\theta)$.

Змочуваність обернено пропорційне розміру пор мембрани, тобто чим менший розмір пор, тим більший тиск необхідно прикладати для досягнення змочуваності.

Іншим важливим параметром, від якого залежить змочуваність, є поверхневий натяг рідини. Поверхневий натяг визначається міжмолекулярними взаємодіями, такими, як дисперсійні сили, сили взаємодії диполів і водневі зв'язки. У вуглеводнях, наприклад гексані, діють тільки слабкі дисперсійні сили, тому поверхневий натяг малий. А при утворенні водневих зав'язків, як, наприклад, в воді, міжмолекулярні сили дуже великі і відповідно поверхневий натяг теж.

При виникненні контакту між рідиною і гладкою полімерною поверхнею можуть спостерігатися різні контактні кути, величина яких залежить від спорідненості рідини і полімеру. Якщо контактний кут більше 90° , рідина не змочує поверхню, цей випадок відповідає слабкій взаємодії між рідиною і

полімером, наприклад, вода – поліпропілен. При контактний кутах менше 90° рідина змочує поверхню, і нарешті, при $\theta=0$ рідина розтікається по поверхні.

Третій важливий фактор – поверхнева енергія полімеру, оскільки змочуються, як правило, високоенергетичні поверхні. Отже, для уникнення змочування корисно використовувати тонкопористі мембрани, рідини з великим поверхневим натягом (вода) і полімери з низькою поверхневою енергією, такі як поліпропілен, політетрафторетилен, полівінілденфторид. Ці полімерні матеріали, як відомо, можна використовувати і для мікрофільтрації, в цьому випадку перед використанням їх для водних систем мембрани необхідно попередньо обробити, наприклад, етанолом, для забезпечення змочування водними розчинами.

В той же час при використанні мембран для мембранної дистиляції необхідно повністю усунути змочування.

Мембрани для мембранної дистиляції

Вимоги, котрі повинні висуватися до мембран, що застосовуються в мембранній дистиляції, очевидні. Для уникнення змочування поверхнева енергія полімеру повинна бути по-можливості низь по-можливості низька. Відповідно, високогідрофобні матеріали, такі як політетрафторетилен, полівінілденфторид чи поліпропілен, повинні використовуватися в комбінації з рідинами, що мають високий поверхневий натяг, наприклад з водою. Оптимізувати мембрану надалі навряд чи можливо, оскільки селективність визначається рівновагою рідина – пара. Що стосується потоку, то він піддається оптимізації, і тут найважливішим параметром є пористість (поверхнева і загальна пористість). Збільшення пористості, як правило, супроводжується збільшенням розмірів пор, що в свою чергу сприяє змочуванню. Бажано, щоб висока пористість (70-80%) мембрани поєднувалася з розміром пор порядку 0,2–0,3 мкм. Особливу увагу потрібно приділяти визначенню пор максимального розміру, оскільки змочуваність в першу чергу

забезпечується найбільшими порами і їх розмір не повинен сильно відрізнятися від середнього розміру пор. Корисно користуватися як можна більш тонкими мембранами. В цілому мембрани для мембранної дистиляції можуть бути повністю ідентичними тим, що застосовуються в мікрофільтрації.

Застосування мембранної дистиляції.

Границі застосовності мембран визначаються змочуваністю, тому процес мембранної дистиляції в основному придатний до застосування до водних розчинів, що містять неорганічні розчинені речовини. Поверхневий натяг таких розчинів мало чим відрізняється від поверхневого натягу води. Застосування мембранної дистиляції може бути двох типів: 1) продуктом процесу є пермеат і 2) цільовий продукт – ретантат.

1) Виробництво чистої води.

Пермеат є цільовим продуктом більшості процесів мембранної дистиляції. За допомогою мембранної дистиляції в якості пермеату отримують високоякісні речовини, наприклад:

- Воду для напівпровідникової промисловості;
- Бойлерну живильну воду для енергетичних установок.
- Опріснену морську воду.

Якість пермеату залишається високою навіть при дуже високих концентраціях розчину на вході в мембрану. На рисунку 2.29 показані потік і селективність (виражена через електропровідність) пористої поліпропіленової мембрани залежно від концентрації хлориду натрію. Зі збільшенням концентрації солі потік дещо падає внаслідок зменшення тиску пари. Якість же пермеату, не залежить від концентрації солі на вході в мембрану. При знесолюванні морської води зворотним осмосом процес сильно залежить від осмотичного тиску висококонцентрованих розчинів, що подаються на мембрану, в той же час як при мембранній дистиляції використовуються і

більш концентровані розчини без помітного зниження ефективності мембрани.

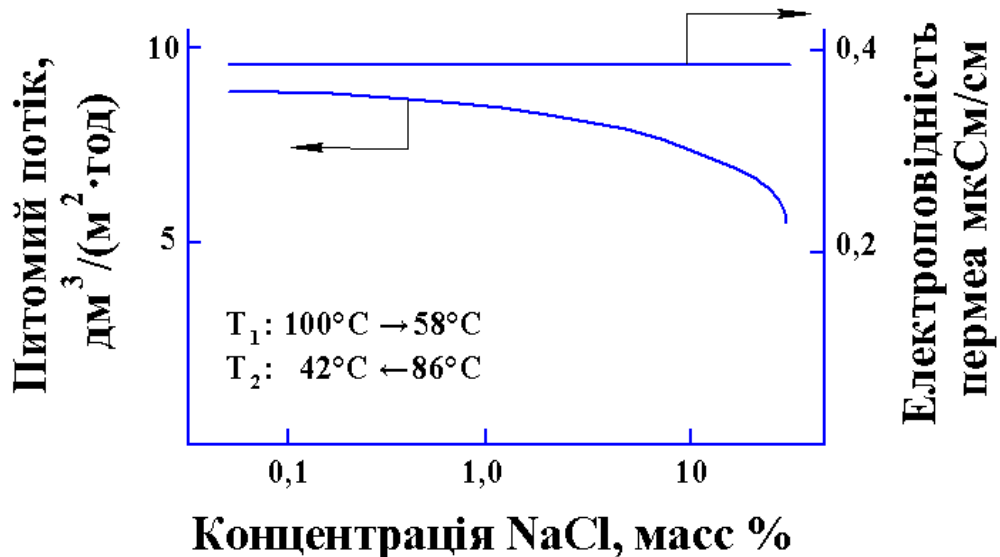


Рисунок 2.29 – Питомий потік і селективність, виражена через електропровідність пермеату, залежно від концентрації NaCl для мембран на основі пористого поліпропілену

2) Концентрування розчинів.

В ряді випадків мембранну дистиляцію використовують для концентрування розчинів, наприклад:

- При обробці стічних вод.
- При концентруванні солей, кислот тощо.

Найпростіша конструкція апарата мембранної дистиляції представляє собою дві ємності, що розділені мембраною. Випаровування проходить у високотемпературній частині апарата, що повинно супроводжуватися зниженням температури рідини. Конденсація ж відбувається в низькотемпературній комірці, в якій температура навпаки підвищується. В промислових установках процес проводиться в протитечійному режимі, що дозволяє підтримувати постійну різницю температур по обидва боки

мембрани при непостійній різниці тисків і пари. Схема подібної протитечійної установки показана на рисунку 2.30.



Рисунок 2.30 – Схема протитечійної установки мембранної дистиляції

Температура на вході в мембрану знижується, тоді як пермеат нагрівається. З зовнішнього боку мембрани на бік пермеату переноситься значна кількість теплової енергії, частину якої можна регенерувати, як показано на схемі (рисунок 2.31), на якій блок мембранної дистиляції скомбінований з теплообмінником.

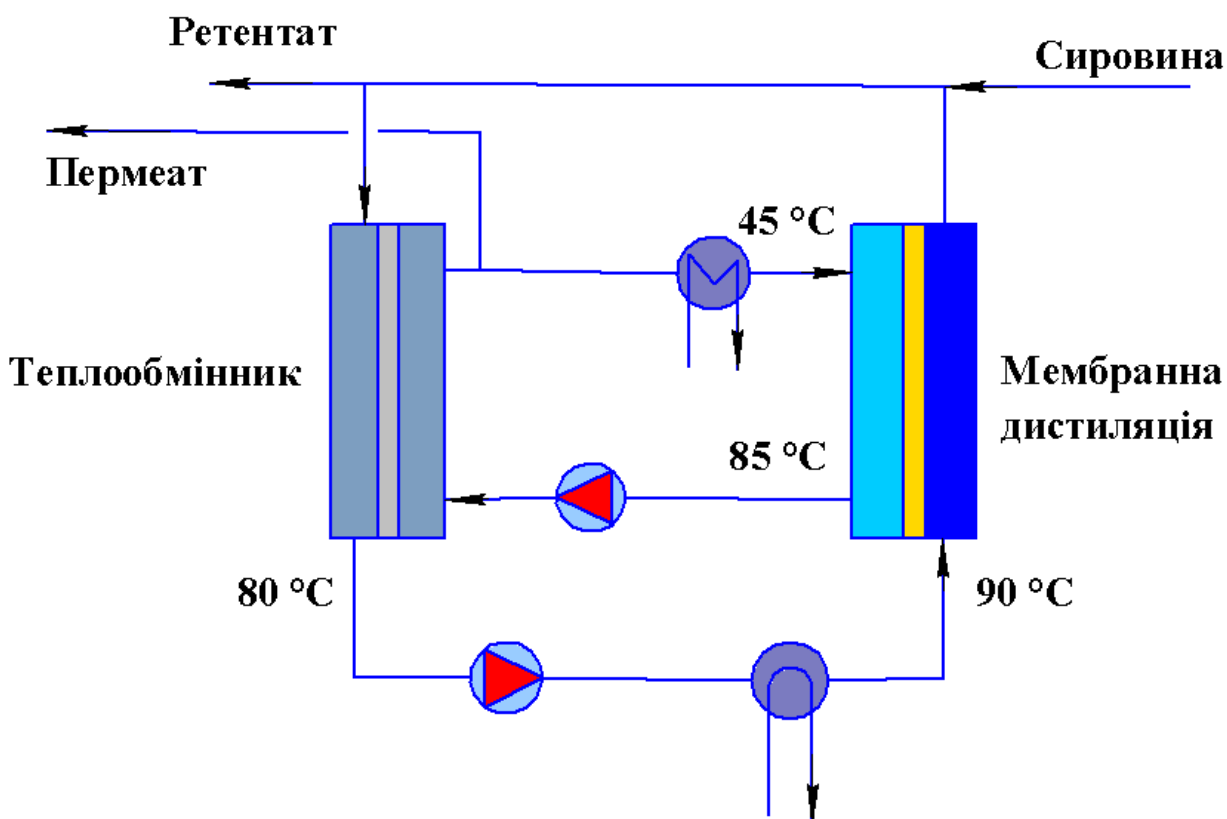


Рисунок 2.31 – Схема установки мембранної дистиляції з рекуперацією частини енергії

Іншим типом застосування мембранної дистиляції є розділення водних розчинів, що містять низькі концентрації летких компонентів, наприклад, сумішей вода-етанол або вода-трихлоретилен. На стороні пермеату замість води можна використовувати розрідження, що забезпечить досягнення великої рушійної сили. Оскільки в основі розділення лежить рівновага рідина-пара, пермеат збагачується летким компонентом. Іноді цей процес відносять до первапорації, хоча насправді він є процесом мембранної дистиляції. Мембранна дистиляція має рід очевидних переваг, порівняно зі звичайною дистиляцією, особливо для ряду дрібномасштабних застосувань, завдяки тому, що мембранна дистиляція відбувається при високій питомій поверхні.

2.4 Електроємбранні процеси

2.4.1 Електроємбранне обладнання. Електроємбранні процеси. Електродіаліз

Рушійною силою таких мембранних процесів є різниця електричних потенціалів, транспорт оснований на здатності іонів і заряджених частинок проводити електричний струм. При накладанні різниці потенціалів до розчину солі позитивні іони (катіони) рухаються до негативного електрода (катода), а негативні (аніони) – до позитивно зарядженого електрода (анода). Рушійна сила не чинить впливу на незаряджені компоненти, що дозволяє їх відділяти від компонентів, що несуть електричний заряд. За допомогою заряджених мембран можна регулювати транспорт іонів. Такі мембрани проводять електричний струм. Розрізняють два види таких мембран: катіонообмінні мембрани, і аніонообмінні мембрани. Перенесення іонів через заряджену мембрану оснований на ефекті Доннана. Для здійснення електроємбранних процесів використовується різноманітні комбінації електрично заряджених мембран і різниці потенціалів. Одним з основних застосувань

електромембранних процесів є електродіаліз, який використовується для очищення води від іонів. Існує велика кількість похідних процесів, що заснованих на використанні електрично заряджених мембран і різниці потенціалів (в якості рушійної сили), зокрема мембранний електроліз і застосування біполярних мембран.

Електродіаліз

Принцип електродіалізу можна зрозуміти зі схеми, представленій на рисунку 2.32. Тут видалення іонів з водних розчинів досягається при використанні електрично заряджених мембран. Між катодом і анодом розміщується велика кількість іонообмінних мембран, що розташовані по чергово. При прокачуванні розчину електроліту (наприклад хлориду натрію) через пару камер в них не буде відбуватися розділення до тих пір, доки не буде прикладений електричний потенціал (постійний електричний струм). При накладанні різниці потенціалів позитивно заряджені іони натрію пересуватимуться до катоду, а негативно заряджені іони хлору – до аноду, причому хлорид-іони не можуть проходити крізь негативно заряджену мембрану, а катіони – через позитивно заряджену мембрану.

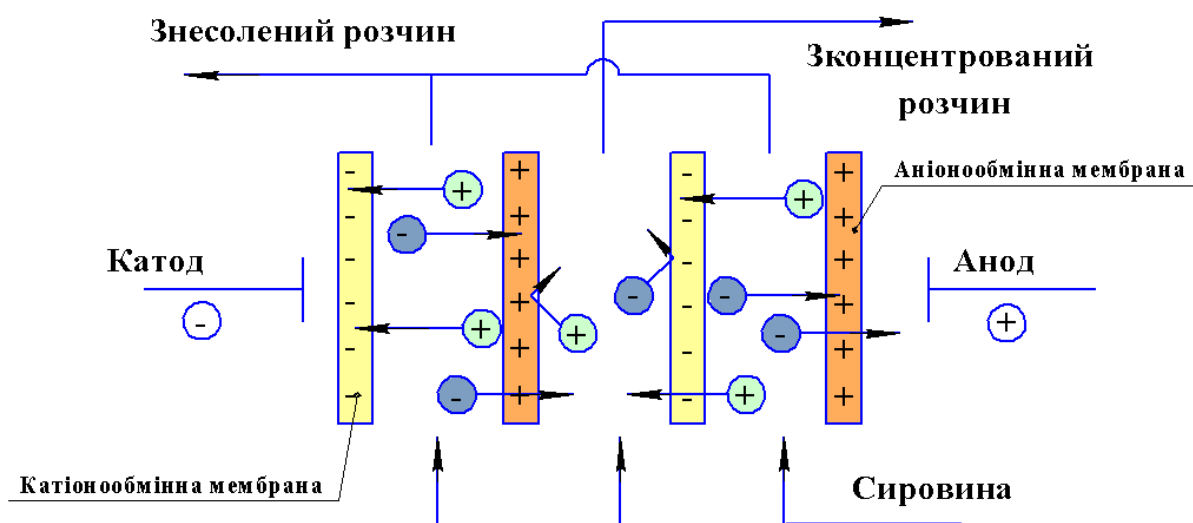
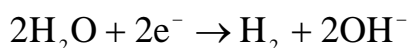


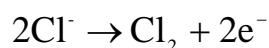
Рисунок 2.32 – Принцип процесу електродіалізу

Це означає, що загальний результат процесу полягає в збільшенні концентрації іонів в половині камер, що чергуються, при одночасному зменшенні їх концентрації в інших камерах. Відповідно чергуються утворені розбавлені і концентровані розчини. На електродах здійснюється електроліз, причому на негативно зарядженому катоді виділяється водень (H_2) і гідроксид-іони (OH^-), а на позитивно зарядженому виділяється хлор (Cl_2), кисень (O_2) і протони (H^+):

Катод:



Анод:



При промисловому використанні електродіалізу в електродіаліз них установках групують до декілька сотень парних комірок. Використання концепції різниці електричного потенціалу в комбінації з зарядженими мембранами дозволяє здійснити велику кількість процесів очищення.

Параметри процесу

Кількість іонів, перенесених через мембрану, прямо пропорційна силі електричного струму чи густині струму. Головним недоліком є концентраційна поляризація, що обмежує густину струму. Електричний струм визначається виразом:

$$I = zFQ\Delta c / e \quad (2.81)$$

де z – валентність іонів, F – стала Фарадея, Q – швидкість потоку, Δc – різниця концентрацій до і після мембрани; e – ефективність струму. Остання величина пов'язана з числом парних камер в блоці і визначається часткою загального струму, що витрачається на перенесення іонів. Теоретично кількість електрики, що дорівнює сталій Фарадея, здатна переносити 1 грам-еквівалент катіонів до катоду (відповідно 23 г натрія) і 1 грам-еквівалент

аніонів до аноду (35,5 г хлору). На цей параметр впливає проникність мембрани по воді (внаслідок осмотичних ефектів вода дифундує з розбавленого розчину в більш концентрований), а також той факт, що селективність мембран не ідеальна. Внаслідок ефекту Доннана селективність мембрани зменшується при збільшенні концентрації іонів.

Електричний струм зв'язаний з електричним потенціалом E за законом Ома:

$$E = I \cdot R \quad (2.82)$$

де R – загальний опір мембранного блоку, що дорівнює опорі парної комірки (а cell pair) R_{cp} , помноженому на число таких комірок (N) в блоці.

$$R = R_{cp} \cdot N \quad (2.83)$$

В свою чергу опір однієї парної комірки представляє собою суму чотирьох опорів:

$$R_{cp} = R_{am} + R_{pc} + R_{cm} + R_{fc} \quad (2.84)$$

де R_{am} – опір аніонообмінної мембрани, R_{pc} – опір камери «пермеату» (після мембрани), R_{cm} – опір катіонообмінної мембрани і R_{fc} – опір камери до мембрани (рисунк 2.33).

Різниця потенціалів, котра повинна бути прикладена для здійснення процесу, визначається загальним опором мембранного блоку і густиною струму. Збільшення останньої призводить до зростання числа перенесених іонів. Однак густина струму не може бути збільшена до безкінечності. Гранична густина струму – це той струм, котрий необхідний для перенесення всіх наявних іонів. При великих густинах струму відбувається дисоціація води. Гранична величина густини струму для розчину електроліту, що складається з двох одновалентних іонів ($z=1$), величина I_{lim} , визначається рівнянням:

$$I_{lim} = \frac{zDF(c_b - c_m)}{\delta(t^m - t^{bl})} \quad (2.85)$$

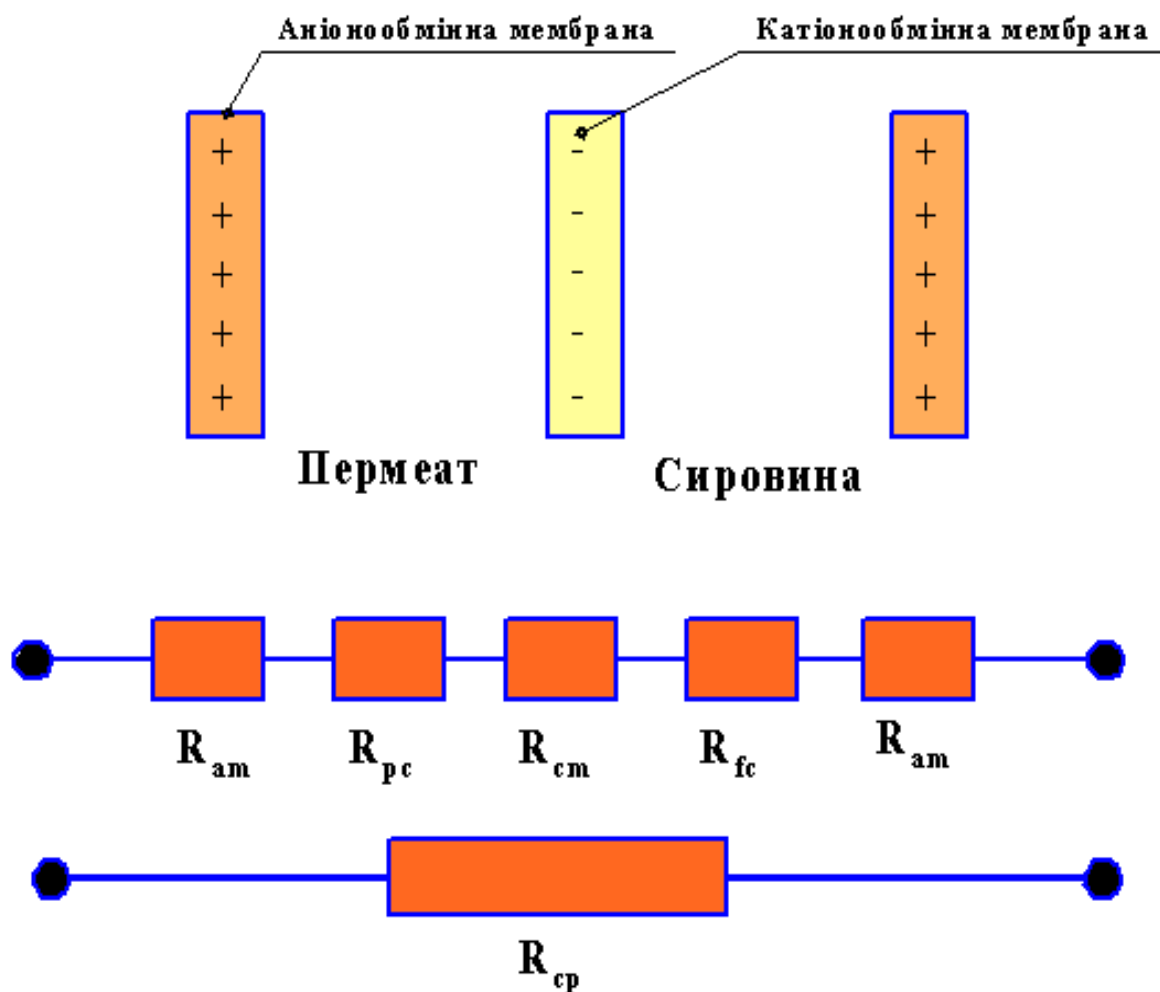


Рисунок 2.33 – Модель опору електродіалізного апарату

Концентраційна поляризація чинить негативний вплив на густину струму: при зниженні концентрації іонів біля поверхні мембрани до нуля встановлюється граничне значення цієї величини I_{lim} . Отже, при $I \rightarrow I_{lim}$ і $s \rightarrow 0$ рівняння (2.85) переходить в:

$$I_{lim} = \frac{zDFc_b}{\delta(t^m - t^{bl})} \quad (2.86)$$

Оскільки коефіцієнт масопереносу k дорівнює D/δ , величина I_{lim} величина сильно залежить від гідродинамічних особливостей системи, таких як швидкість потоку, перпендикулярного напрямку транспорту, геометрія електродіалізного апарата тощо.

Мембрани для електродіалізу

В процесі електродіалізу транспорт іонів здійснюється внаслідок протікання постійного електричного струму при накладанні різниці електричного потенціалу. Для того, щоб мембрани були селективними відносно іонів, використовуються іонообмінні мембрани, що здійснюють перенесення або катіонів, або аніонів. Аніонообмінні мембрани несуть позитивно заряджені групи, приєднані до полімеру. Такими групами можуть бути, наприклад, солі амонію. Катіони відштовхуються від мембрани внаслідок наявності на поверхні позитивних фіксованих зарядів. Такий тип виключення називається доннанівським. З іншого боку, катіонообмінні мембрани містять негативно заряджені аніони. В прикладі, показаному на рисунку 2.34 показано структуру одного з типів іонообмінних мембран. В результаті співполімеризації стиролу і дивінілбензолу виникає зшитий полімер, в який можна ввести або катіоно-, або аніонообмінні групи.

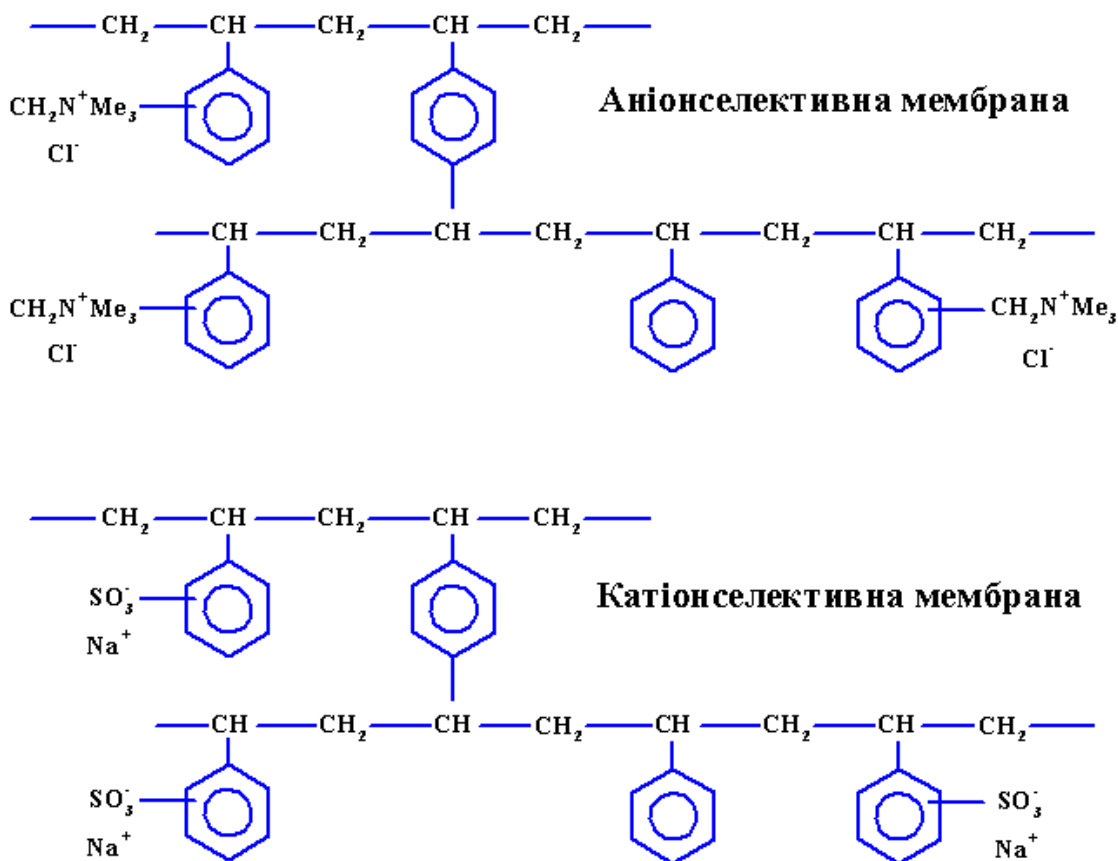


Рисунок 2.34 – Приклад іонообмінних мембран

Існує два різних типи іонообмінних мембран – гетерогенні і гомогенні. Гетерогенні мембрани виготовляють із сумішей іонообмінних смол при отриманні з них плівок методом сухого формування або каландрування. Електричний опір таких мембран відносно великий, а їх механічна міцність відносно мала, особливо при високих ступенях набухання. На противагу цьому гомогенні мембрани отримують введенням іонних груп в полімерну плівку. Заряд розподіляється рівномірно в об'ємі мембрани. Щоб не було сильного набухання мембран, останні повинні бути зшитими.

До іонообмінних мембран висуваються дві вимоги: висока електрична провідність і висока проникність для іонів. Електропровідність можна збільшити при збільшенні концентрації заряджених груп, однак при цьому поліелектроліт може виявити тенденцію до сильного набухання. В зв'язку з цим такі матеріали повинні бути зшитими, при чому сорбція іонів визначається як ступенем зшивання, так і густиною заряду. Отже, залежно від матеріалу мембрани коефіцієнти дифузії іонів в мембранах можуть варіюватися від 10^{-6} см²/с у випадках систем, що сильно набухають, до 10^{-10} см²/с в сильно зшитих полімерах. Основні параметри якісних мембран такі:

- Висока селективність.
- Висока електропровідність.
- Помірний ступінь набухання.
- Висока механічна міцність.

Електричний опір на одиницю об'єму поверхні іонообмінних мембран зазвичай становлять 2-10 Ом·см², а густина заряду – приблизно 1-2 мекв. на грам сухого полімеру.

Застосування

Електродіаліз використовується переважно для знесолення води і є особливо ефективним у випадку високих концентрацій в початковому розчині

та високих ступенях концентрування. В таких умовах зворотний осмос має низьку ефективність, тому його застосування не доцільне. Крім того існують і специфічні застосування, які будуть розглянуті виходячи з механізму дії іонообмінних мембран при різниці електричних потенціалів.

Розділення амінокислот.

Амінокислоти містять як основні, так і кислотні групи, і внаслідок амфотерного характеру цих сполук молекули залежно від рН розчину можуть бути заряджені позитивно або негативно.



При високих значеннях рН амінокислоти заряджені негативно (структура (а)) і при накладанні електричного поля мігрують до катода. Якщо структури (а) і (в) точно збалансовані, молекули амінокислот електронейтральні (структура б) і не реагують на електричне поле. Значення рН, при якому це спостерігається, називають ізоелектричною точкою амінокислот.

Ізоелектрична точка є дуже важливим параметром білків, і кожен білок можна охарактеризувати власною ізоелектричною точкою. Рисунок 2.35 ілюструє розділення амінокислот, що досягається регулюванням рН.

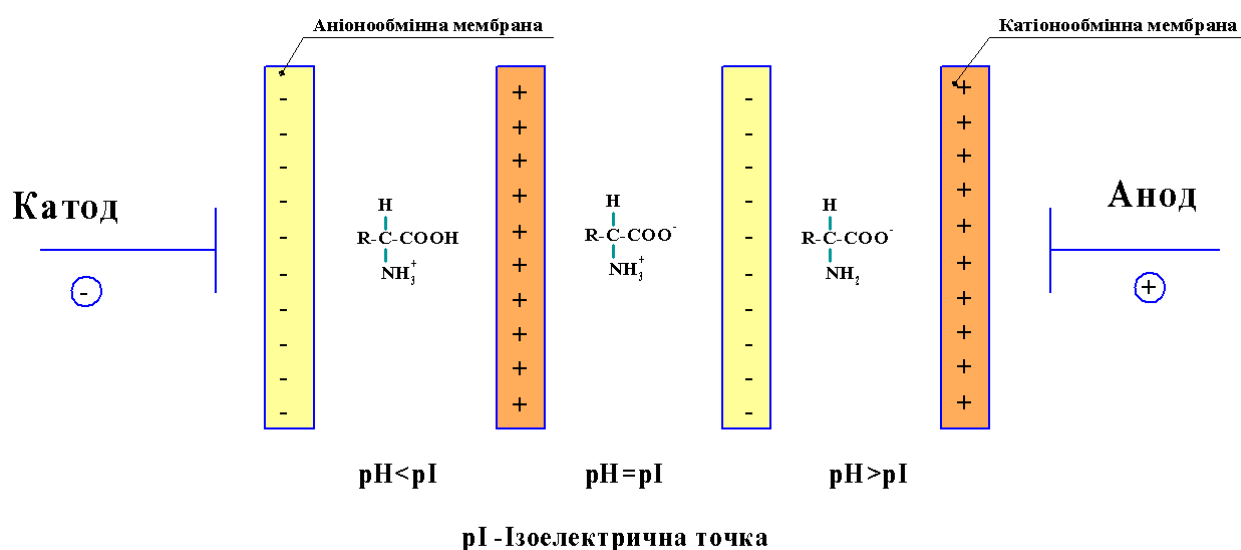


Рисунок 2.35 – Розділення амінокислот

Для цього використовується апарат, що розділений на три камери, при чому значення рН центральної камери підібрано, виходячи зі значення ізоелектричної точки (рІ) певної речовини, скажімо білка А, котрий повинен бути відділений від компонентів розчину. Бокові камери мають $\text{pH} < \text{pI}$ та $\text{pH} > \text{pI}$. При заповненні центральної камери розчином білку, ізоелектрична точка котрого співпадає зі значенням рІ білка А, всі інші білки, що наявні в системі, набудуть залежно від їх ізоелектричних точок позитивний чи негативний заряд і будуть дифундувати до катода чи анода. Дана методика при регулюванні значення рН дозволяє досягнути повного розділення різних білків та амінокислот.

Виробництво хлору і каустичної соди.

На відміну від деяких процесів, що вимагають застосування іонообмінних мембран обох типів, при виробництві хлору і каустичної соди (гідроксиду натрію) використовується мембрана одного типу (рисунок 2.36).

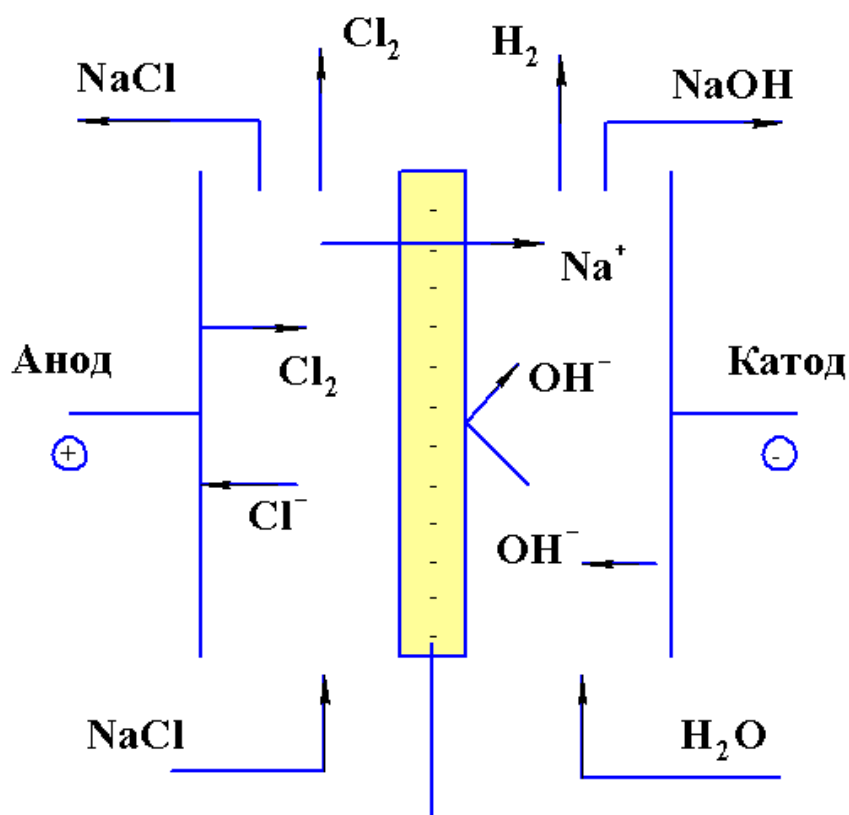


Рисунок 2.36 – Схема електродіалізного спільного виробництва хлору і гідроксиду натрію

В цьому процесі електродіалізний апарат складається з двох камер, розділених негативно зарядженою, тобто катіонообмінною, мембраною.

Розчин хлориду натрію прокачується через ліву камеру і на аноді відбувається електроліз хлорид іону з утворенням газоподібного хлору. Одночасно іони натрію мігрують до катоду. В правій камері на катоді відбувається електроліз з утворенням газоподібного водню (H_2) і гідроксид іонів (OH^-). Негативно заряджені гідроксид іони мігрують до аноду, однак вони не можуть проходити через негативно заряджену катіонообмінну мембрану. Таким чином, газоподібний хлор виділяється в лівій частині апарата, а гідроксид натрію і газоподібний водень – в правій.

Виробництво каустичної соди і сульфатної кислоти.

Останній приклад, що розглядається на цій лекції – отримання каустичної соди і сульфатної кислоти за допомогою біполярних мембран. Біполярна мембрана складається з двох мембран – катіонообмінної і аніонообмінної і проміжного шару між ними, котрі разом утворюють робочу систему (рисунок 2.37).

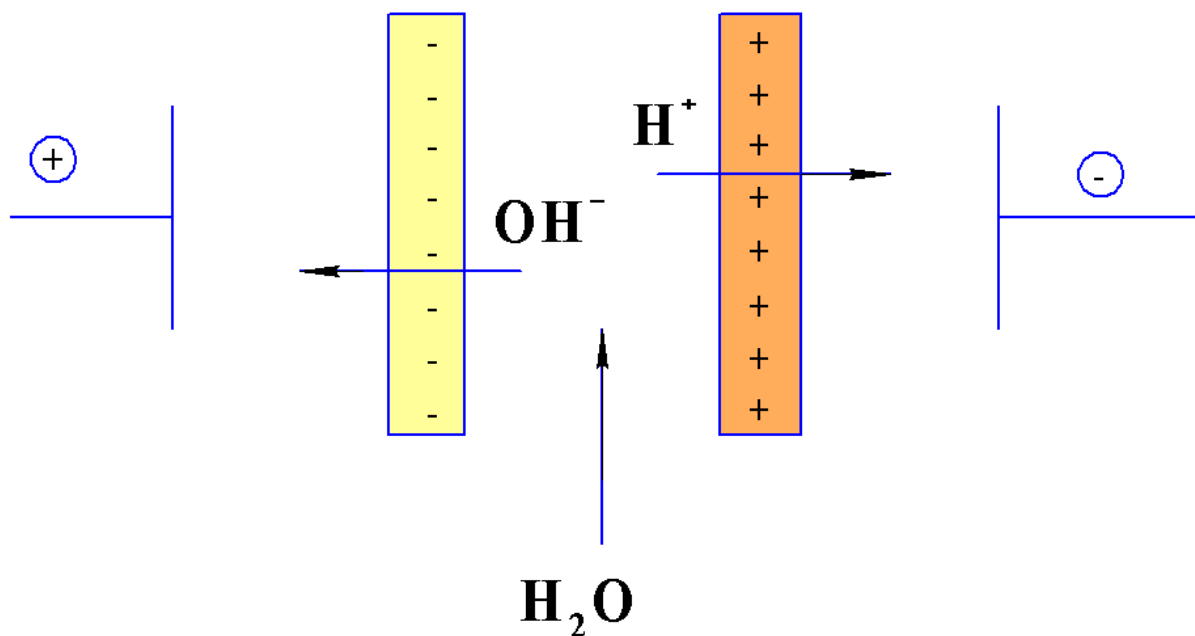


Рисунок 2.37 – Схема біполярної мембрани

При накладанні електричного потенціалу буде здійснюватися перенесення електричного заряду іонами. За відсутності звичайних іонів електричний струм здійснюється утвореними в результаті дисоціації води гідроксиді іонами і протонами.

Хорошим прикладом використання біполярної мембрани є виробництво каустичної соди і сульфатної кислоти (рисунок 2.38).

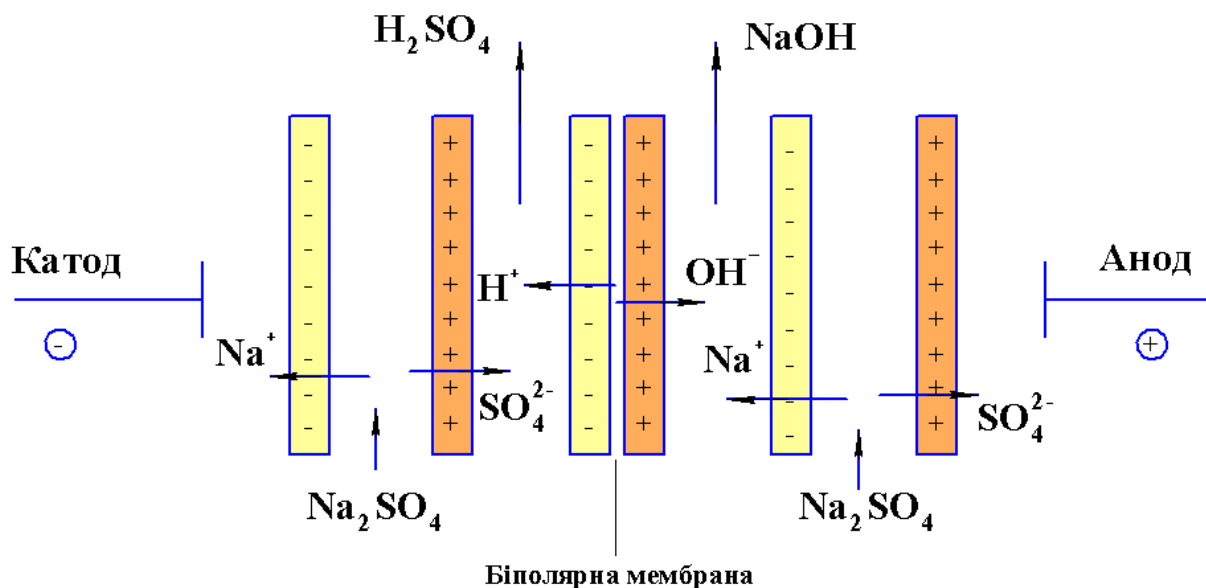


Рисунок 2.38 – Отриманні каустичної соди і сульфатної кислоти за допомогою біполярних мембран

Біполярну мембрану розміщують між катіонообмінною і аніонообмінною мембранами. Розчин сульфату натрію закачується в камери між катіонообмінною і аніонообмінною мембранами. Сульфат-іони проходять через аніонообмінну мембрану і, рухаючись до аноду, утворюють сульфатну кислоту при асоціації з протонами, що виробляється біполярною мембраною. Одночасно іони натрію проходять через катіонообмінну мембрану і, рухаючись до катоду, утворюють гідроксид натрію з гідроксид іонами, котрі отримуються на біполярній мембрані. Розглянуті процеси складають основу отримання каустичної соди (гідроксиду натрію) і сульфатної кислоти із сульфату натрію.

3. Експлуатація мембранного обладнання

3.1 Поляризаційні явища та забруднення мембран

3.1.1 Експлуатація мембранного обладнання. Поляризаційні явища і відкладення на поверхні мембрани

Для здійснення мембранного розділення сумішей в самому початку необхідно підібрати підходящу мембрану. Однак в реальному процесі розділення продуктивність мембрани, або, точніше сказати, продуктивність всієї системи, з часом може сильно змінитися: зазвичай спостерігається падіння потоку з часом, як показано на рисунку 3.1. Основна причина такого явища пов'язана з концентраційної поляризації і забиванням мембрани (відкладанням осадів на поверхні мембрани).

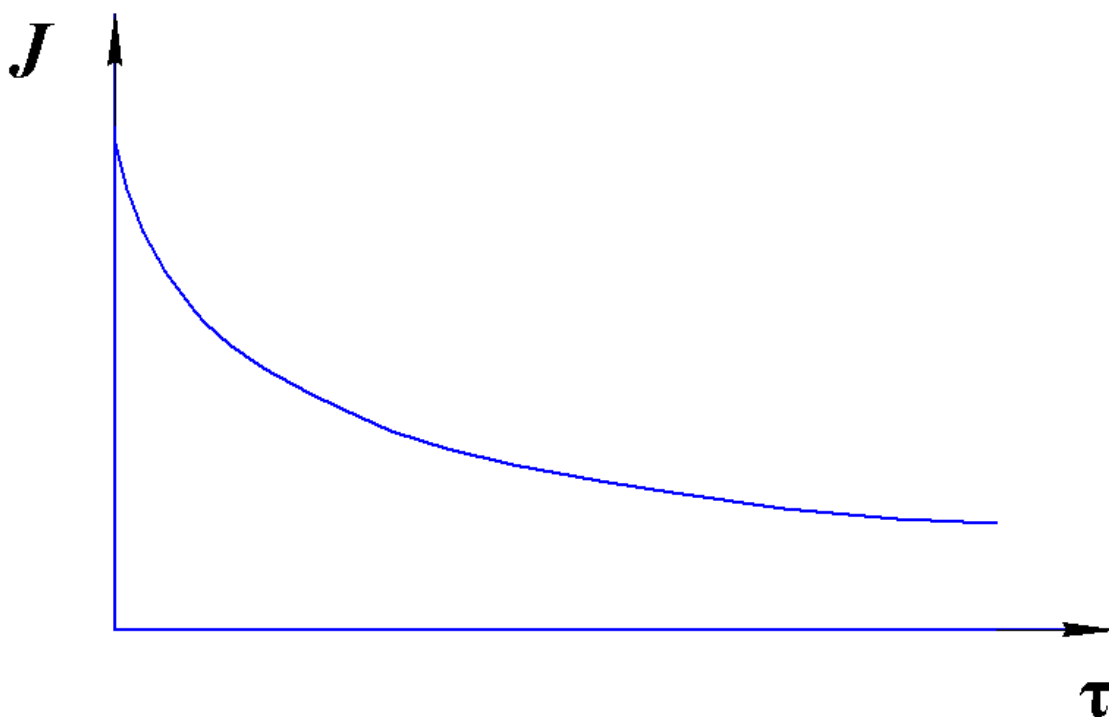


Рисунок 3.1 – Зниження потоку через мембрану в часі

Роль цього явища в значній мірі залежить від типу вирішуваної задачі розділення. Зменшення потоку виявляється особливо різким в процесах

мікрофільтрації і ультрафільтрації: достатньо часто реалізується ситуація, коли в процесі розділення сумішей потік складає менше 5% від потоку чистої води. На противагу цьому падіння потоку в значно меншій мірі проявляється в процесах газорозділення і первапорації.

Падіння потоку може бути викликано декількома причинами – концентраційною поляризацією, адсорбцією, утворенням гелевого шару і забиванням пор. Всі ці фактори викликають додаткові опори транспорту через мембрану на вході в мембрану. Величина цих ефектів сильно залежить від системи: типу мембранного процесу і властивостей розчину, що подається на мембрану. На рисунку 3.2 схематично показані всі типи додаткових опорів через мембрану.

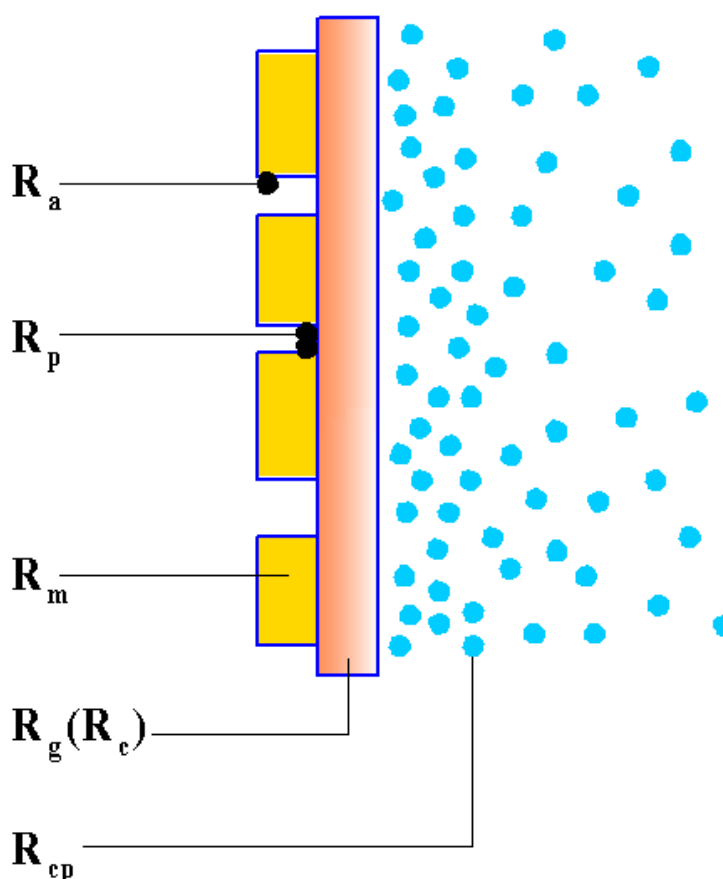


Рисунок 3.2 – Опори перенесенню маси через мембрану

Потік через мембрану визначається відношенням рушійної сили до в'язкості середовища і загального опору перенесенню. У випадку

баромембранних процесів (мікрофільтрації, ультрафільтрації і зворотного осмосу) це можна записати у вигляді рівняння:

$$J = \frac{\Delta p}{\eta R_{tot}} \quad (3.1)$$

Внески показаних на рисунку 3.2 опорів в загальний опір різні. В ідеальному випадку повинен бути лише опір мембрани. Мембрана пропускає переважно якийсь з компонентів, а в деяких випадках повністю затримує розчинені речовини, що призводить до накопичення молекул, що не здатні проникати через мембрану, біля її поверхні. Таким чином, біля мембрани виникає висококонцентрований шар, що виявляє опір перенесенню маси. Цей опір називають опором концентраційної поляризації R_{cp} . Поляризаційні явища спостерігаються у всіх мембранних процесах і супроводжують всі процеси розділення. Концентрація накопичуваних біля поверхні мембрани молекул може стати достатньо високою і викликати утворення шару гелю. Цей шар вносить додатковий опір R_g . Особливо характерне таке явище для розчинів білків. Для зворотного осмосу і нанофільтрації утворення гелю не характерне, однак на поверхні мембран можливе утворення шару кристалічного осаду, опір якого позначається R_c . У випадку пористих мембран деякі компоненти можуть проникати в середину мембрани і блокувати пори. Цей додатковий опір називають опором заблокованих пор R_p . І, нарешті, до виникнення опору можуть викликати адсорбційні явища, R_a . Адсорбція може виникати як на поверхні мембрани, так і на стінках пор.

Падіння потоку негативно позначається на техніко-економічних показниках кожної мембранної операції, тому необхідно вживати певних заходів для усунення причин, пов'язаних з цим явищем. Можна сформулювати деякі загальні підходи до вирішення цієї задачі, якщо проаналізувати падіння потоку. Перш за все слід розрізняти явище концентраційної поляризації і відкладання осадів на мембранах, незважаючи на те що вони взаємопов'язані і друге часто виявляється результатом першого.

Варто відзначити, що при перенесенні теплоти, наприклад в процесах мембранної дистиляції, виникають інші явища, аналогічні концентраційній поляризації. Вказані процеси відбуваються, коли температури по обидва боки мембрани відрізняються, що являється причиною потоку теплоти через мембрану, що призводить до температурної поляризації.

Концентраційна поляризація

Мембранні процеси використовують для розділення компонентів, оскільки мембрани сприяють транспорту одного компоненту в більшій мірі, ніж транспорту інших компонентів. Для зручності розглянемо розчин, що складається з розчинника і розчиненої речовини, тобто системи, з котрими зазвичай мають місце в баромембранних процесах – мікрофільтрації, ультрафільтрації і зворотному осмосі. Якщо рушійна сила діє на вході в мембрану, розчинену речовину (частково) затримується мембраною, а розчинник проникає через мембрану. В таких умовах мембрана по відношенню до розчиненого компонента проявляє затримуючі здатності, тоді як розчинник проникає через мембрану більш-менш вільно. Відповідно концентрація розчиненої речовини в пермеаті (c_p) нижче, ніж в ядрі потоку початкового розчину (c_b), що і створює основу концепції мембранного розділення (рисунок 3.3).

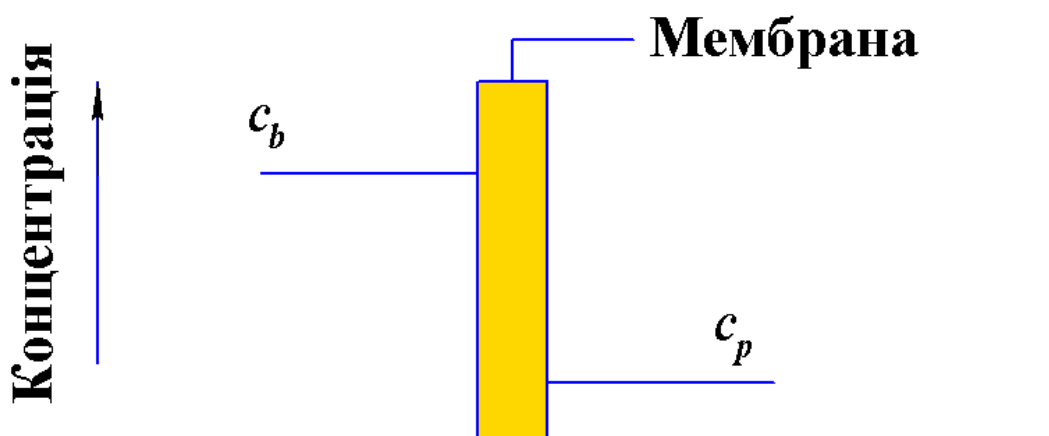


Рисунок 3.3 – Основний принцип мембранного розділення

Розчинений компонент, який затримується мембраною, накопичується біля поверхні мембрани, де його концентрація поступово збільшується. Підвищена концентрація поблизу поверхні викликає дифузійний потік від поверхні в об'єм розчину. Через деякий час в системі встановиться стаціонарний стан. Конвективний потік розчиненого компонента до поверхні мембрани буде урівноважуватися сумою потоків розчиненої речовини крізь мембрану і від поверхні мембрани в об'єм розчину. Як видно з рисунку 3.4, спад концентрації з віддаленням від поверхні мембрани локалізується в середині пограничного шару.

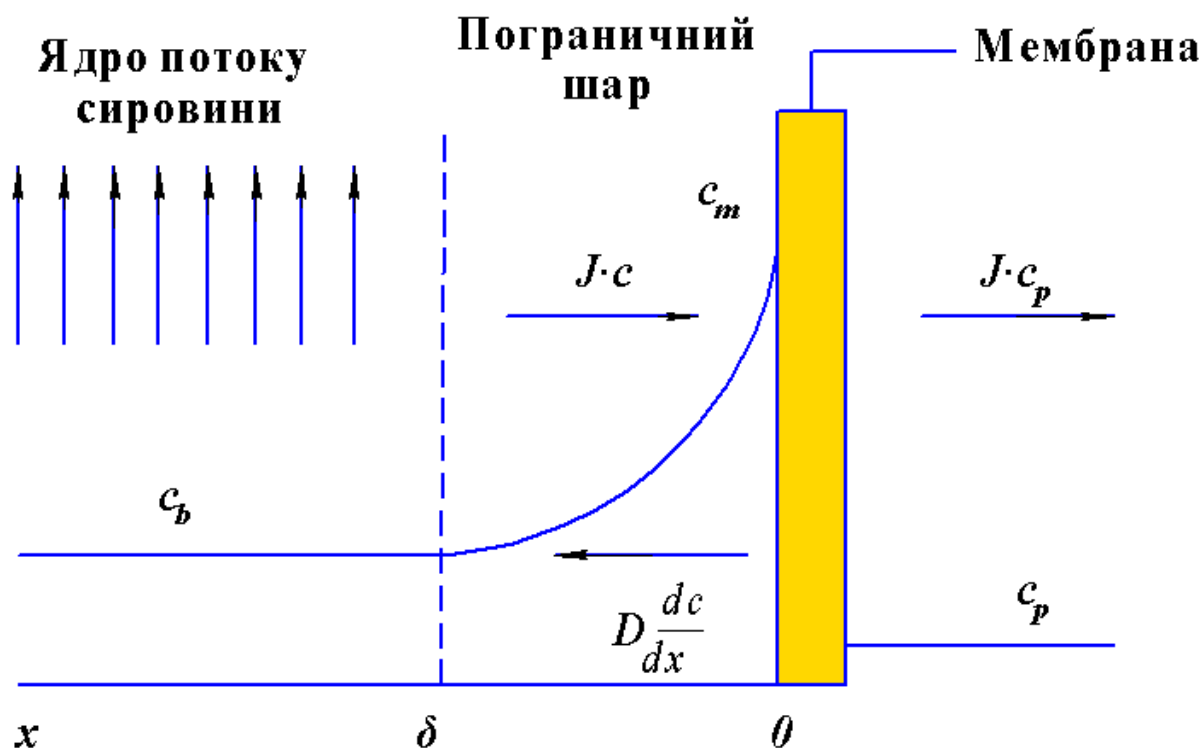


Рисунок 3.4 – Концентраційна поляризація (концентраційний профіль показаний для стаціонарного стану)

Припустимо, що умови потоку на вході в мембрану такі, що на відстані δ від поверхні мембрани спостерігається повне змішування розчиненого компонента і розчинника і концентрація дорівнює c_b . Поблизу поверхні мембрани утворюється пограничний шар, в якому концентрація збільшується по мірі наближення до мембрани, досягаючи максимального значення біля її

поверхні (c_m). Конвективний потік позначимо $J \cdot c$. За умови, що розчинений компонент неповністю затримується мембраною, його потік через мембрану дорівнює $J \cdot c_p$. Накопичення розчиненого речовини на поверхні мембрани породжує зворотній дифузійний потік речовини в об'єм розчину. Умови стаціонарності досягаються, коли конвективний транспорт розчиненої речовини дорівнює сумі потоків: пермеаційного і зворотнодифузійного транспорту компонента.

$$J \cdot c + D \frac{dc}{dx} = J \cdot c_p \quad (3.2)$$

Граничні умови записуються як:

$$\begin{aligned} x = 0 &\rightarrow c = c_m \\ x = \delta &\rightarrow c = c_b \end{aligned} \quad (3.3)$$

Тоді інтегрування рівняння (3.2) приводить до виразу:

$$\ln \left(\frac{c_m - c_p}{c_b - c_p} \right) = \frac{J \cdot \delta}{D} \quad (3.4)$$

або:

$$\frac{c_m - c_p}{c_b - c_p} = \exp \left(\frac{J \cdot \delta}{D} \right) \quad (3.5)$$

Відношення коефіцієнта дифузії D до товщини пограничного шару δ називається коефіцієнтом масопереносу k :

$$k = \frac{D}{\delta} \quad (3.6)$$

Введемо рівняння характеристичного затримання:

$$R_{\text{int}} = 1 - \frac{c_p}{c_m} \quad (3.7)$$

Тоді рівняння (3.5) набуває вигляду:

$$\frac{c_m}{c_b} = \frac{\exp \left(\frac{J}{k} \right)}{R_{\text{int}} + (1 - R_{\text{int}}) \exp \left(\frac{J}{k} \right)} \quad (3.8)$$

Відношення c_m/c_b називається модулем концентраційної поляризації. Це відношення збільшується, що означає збільшення концентрації біля поверхні мембрани c_m зі збільшенням величини потоку J , затримання R_{int} , а також зменшення коефіцієнта масопереносу k .

За умови, що розчинений компонент повністю затримується мембраною ($R_{\text{int}}=1,0$ і $c_p=0$) рівняння (3.8) спрощується:

$$\frac{c_m}{c_b} = \exp\left(\frac{J}{k}\right) \quad (3.9)$$

Рівняння (3.9) являється основним рівнянням концентраційної поляризації, яке чітко показує, що фактори, що відповідають за концентраційну поляризацію є потік і коефіцієнт масопереносу, а також прояснює їх природу, при чому мембранний внесок визначається величиною потоку J , а гідродинамічний – величиною коефіцієнта масопереносу k .

Наслідки концентраційної поляризації можна підсумувати наступним чином:

- *зниження величини затримання.* Величина R виявляється меншим реальним або характеристичним її значенням внаслідок підвищення концентрації біля поверхні мембрани. зазвичай це має місце для низькомолекулярних речовин, таких як солі.

- *підвищення величини затримання.* Випадок характерний для розчинів сумішей високомолекулярних компонентів і селективність виявляється залежною від величини затримання. Більш високомолекулярні компоненти, що повністю затримуються мембраною, утворюють щось схоже на другу динамічну мембрану, що сприяє затриманню на мембрані також компонентів з меншими молекулярними масами.

- *зниження потоку.* Потік пропорційний рушійній силі, а коефіцієнт пропорційності представляє собою величину, обернену сумі опорів. В процесах, що ускладнені концентраційною поляризацією, таких як мікрофільтрація чи ультрафільтрація спостерігається суттєве падіння потоку. В інших процесах, таких як газорозділення і первапарація, в яких явище концентраційної

поляризації майже не відбувається, величина потоку з часом майже не змінюється.

Рівняння (3.9) показує, що для концентраційної поляризації важливу роль відіграє величина потоку J і коефіцієнт масо переносу k . Потік чистої води визначається параметрами використовуваної мембрани і постійний для даної мембрани. В той же час коефіцієнт масо переносу суттєво залежить від гідродинаміки системи, що дає можливість його оптимізації. Коефіцієнт масопереносу k пов'язаний з числом Шервуда (Sh):

$$\text{Sh} = \frac{k \cdot d_h}{D} = a \cdot \text{Re}^b \cdot \text{Sc}^c \quad (3.10)$$

де Re – число Рейнольдса, Sc – число Шмідта, a , b , c – константи.

Число Рейнольдса:

$$\text{Re} = \frac{w \cdot d_h}{\nu} = \frac{w d_h \rho}{\mu} \quad (3.11)$$

Число Шмідта:

$$\text{Sc} = \frac{\nu}{D} \quad (3.12)$$

З рівняння (3.10) можна бачити, що коефіцієнт масопереносу k залежить головним чином від швидкості потоку на вході в мембрану (w), коефіцієнта дифузії розчиненої речовини (D), в'язкості і густини, а також від розмірів і форми модуля. Серед цих параметрів найважливішими є швидкість потоку і коефіцієнт дифузії.

Коефіцієнти дифузії макромолекул і суспендованих частинок, що затримуються в процесі мікрофільтрації і ультрафільтрації, малі порівняно з коефіцієнтами дифузії, котрі характерні для затримуваних компонентів в процесі зворотного осмосу, газорозділення і первапорації. Крім того, потоки при мікрофільтрації і ультрафільтрації відносно великі порівняно з потоками, що мають місце при газорозділенні і первапорації. Отже, концентраційна поляризація в процесах ультрафільтрації і мікрофільтрації досить сильно ускладнює ситуацію, знижуючи потоки через мембрану.

В принципі зменшення концентраційної поляризації можна досягти двома шляхами: регулюванням величини потоку J і коефіцієнта масоперенесення k . Параметр k в основному визначається коефіцієнтом дифузії і швидкістю потоку. Оскільки коефіцієнт дифузії неможливо збільшити, якщо, звісно не підвищувати температуру, то k можна збільшити досягти лише за рахунок збільшення швидкості руху розчину вздовж мембрани на в ході в неї, або зміною розмірів модуля, зменшуючи довжину модуля або збільшуючи її гідродинамічний діаметр. В таких умовах швидкість потоку, направлено перпендикулярно потоку через мембрану стає дуже важливою змінною. Крім збільшення швидкості течії для забезпечення масопереносу можна використовувати інші шляхи, наприклад застосовувати промотори турбулентності, руйнувати пограничні шари (для цієї цілі корисно використовувати рифлені мембрани) або здійснювати пульсуючу течію.

Особливості концентраційної поляризації в баромембранних процесах

Зазвичай потік чистої води через мембрану прямопропорційний прикладеному гідростатичному тиску, згідно рівняння:

$$J = \frac{\Delta p}{\mu R_m} \quad (3.16)$$

де R_m – гідродинамічний опір мембрани. Часто користуються також користуються поняттям гідродинамічна проникність:

$$L_p = \frac{1}{\mu R_m} \quad (3.17)$$

Гідродинамічний опір R_m – це параметр мембрани, що не залежить від прикладеного тиску чи складу розчину на вході в мембрану. Зв'язок між потоком і рушійною силою схематично показано на рисунку 3.5. У випадку розчину (введення в розчинник розчиненого компонента) ситуація повністю змінюється, особливо для процесів мікрофільтрації і ультрафільтрації. При

підвищенні тиску потік спочатку збільшується, однак після досягнення певного мінімального тиску, потік вже більше не збільшується зі збільшенням тиску. Максимальний потік в цих умовах називають граничним потоком J_{∞} .

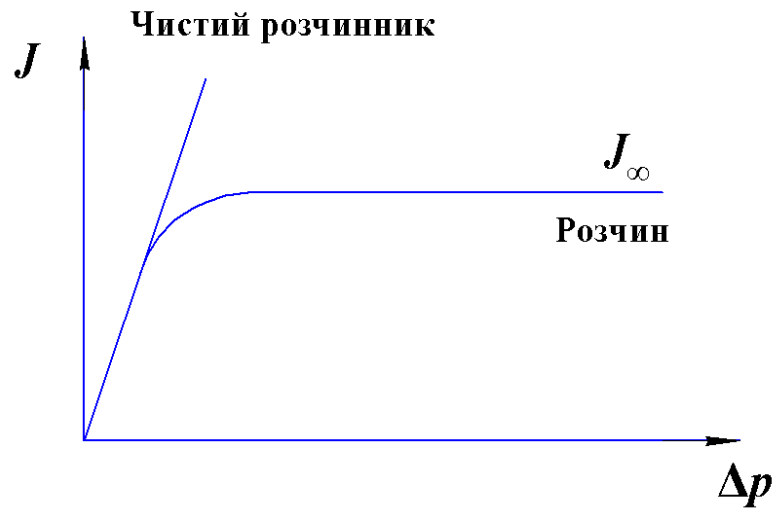


Рисунок 3.5 – Залежність потоку від прикладеного тиску

Замінивши в рівнянні (3.9) J на J_{∞} , можна побачити, що граничний потік залежить від об'ємної концентрації на вході в мембрану, c_b , і від коефіцієнта масопереносу k (рисунок 3.6):

$$J_{\infty} = k \ln \left(\frac{c_m}{c_b} \right) = k \cdot \ln(c_m) - k \cdot \ln(c_b) \quad (3.18)$$

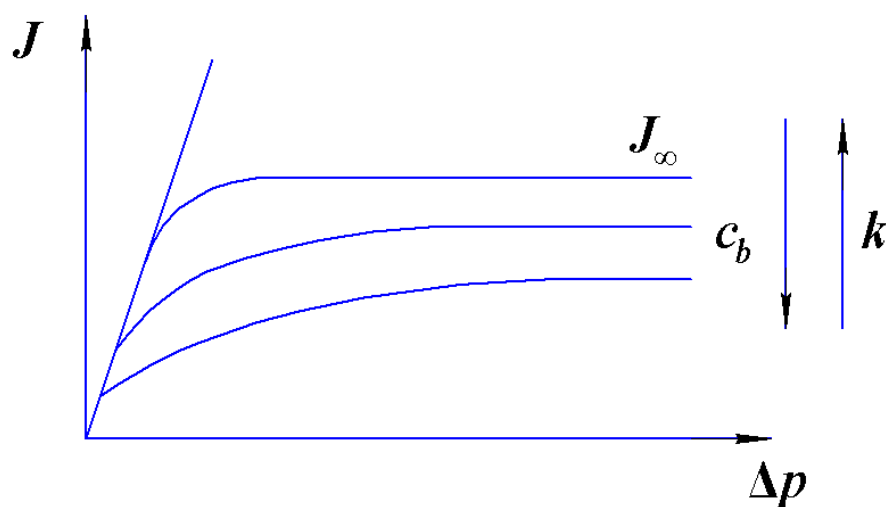


Рисунок 3.6 – Залежність потоку від прикладеного тиску для різних концентрацій в розчині і різних коефіцієнтах масопереносу

З рисунку 3.6 видно, що при збільшенні концентрації розчину на вході в мембрану при постійному коефіцієнту перенесення маси і концентрації біля поверхні мембрани, граничний потік J_{∞} знижується. При постійній концентрації розчину на вході в мембрану, збільшення коефіцієнта масопереносу k приводить до збільшення J_{∞} . Результати представлені на рисунку 3.6 в координатах $J_{\infty} - \ln(c_b)$ дають пряму (рисунок 3.7).

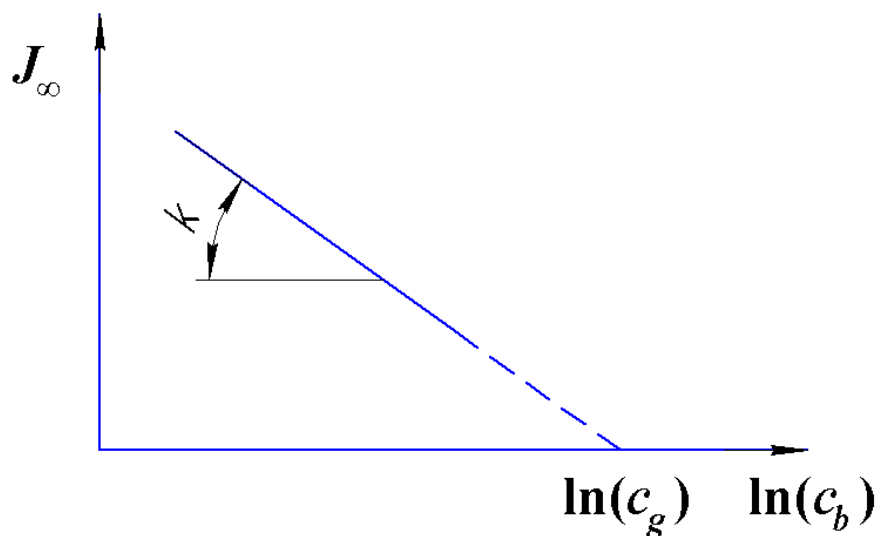


Рисунок 3.7 – Залежність граничного потоку від концентрації в об'ємі розчину

Описана поведінка граничного потоку типова для процесу ультрафільтрації і в меншій мірі для мікрофільтрації. При зворотному осмосі потік збільшується і при збільшенні тиску. При ультрафільтрації потік лише спочатку зростає зі зростанням тиску, а потім перестає залежати від нього. При обговоренні таких явищ формальний апарат, що використовується для опису концентраційної поляризації, однаковий для ультрафільтрації та зворотного осмосу. Однак властивості концентрованих розчинів високомолекулярних речовин, що утворюються в пограничних шарах при ультрафільтрації, набагато складніші і важче піддаються опису, ніж властивості концентрованих розчинів простих солей, з котрими зазвичай маємо справу при зворотному осмосі.

Концентраційна поляризація при електродіалізі

Незважаючи на те, що рушійні сили, принципи розділення, а також мембрани в електродіалізі зовсім інші, ніж в баромембранних процесах, поляризаційні явища, що викликані перенесенням маси, тим не менше знижують ефективність і цього процесу.

Для ілюстрації явища концентраційної поляризації припустимо, що іонообмінна мембрана поміщається в розчин хлориду натрію і розташовується між катодом і анодом. Катіонселективні мембрани пропускають лише катіони. При накладанні на електроди постійної напруги іони Na^+ рухаються зліва на право в напрямку катода (рисунок 3.8).

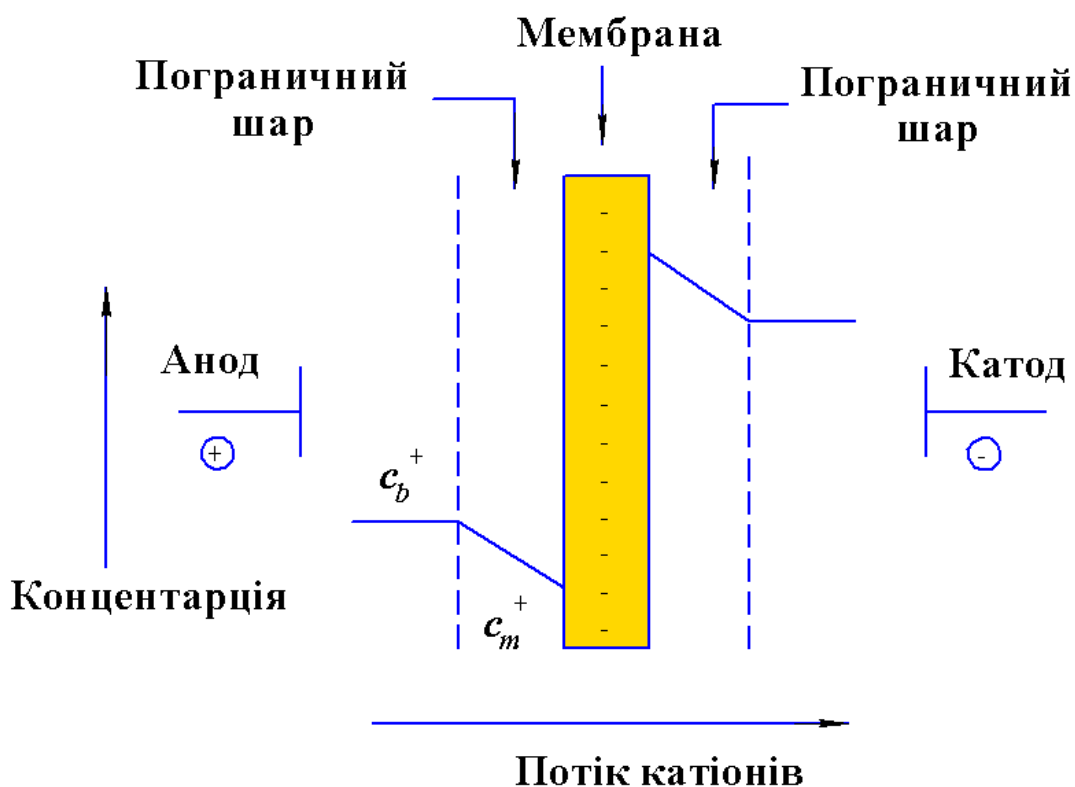


Рисунок 3.8 – Концентраційна поляризація при електродіалізі в присутності катіонселективної мембрани

Оскільки перенесення іонів через мембрану відбувається швидше, ніж в середині пограничного шару, спостерігається зниження концентрації на вході в мембрану, в той час як на виході з мембрани буде спостерігатися підвищення

концентрації. Внаслідок градієнта концентрації в пограничному шарі виникає дифузійний потік. В умовах досягнення стаціонарного стану встановлюється певний концентраційний профіль.

Температурна поляризація

В неізотермічних мембранних процесах, таких як мембранна дистиляція і термоосмос, транспорт через мембрану здійснюється, якщо температури з обох боків мембрани відрізняються. В обох вказаних процесах спостерігається температурна поляризація, хоча вони сильно відрізняються один від одного за структурою використовуваних мембран, принципами розділення і областями практичного застосування. Подібно концентраційній поляризації в баромембранних процесах, спряження перенесення енергії та маси приводить до температурної поляризації.

Явище температурної поляризації розглянемо на прикладі мембранної дистиляції. Схематичне представлення цього явища показано на рисунку 3.9.

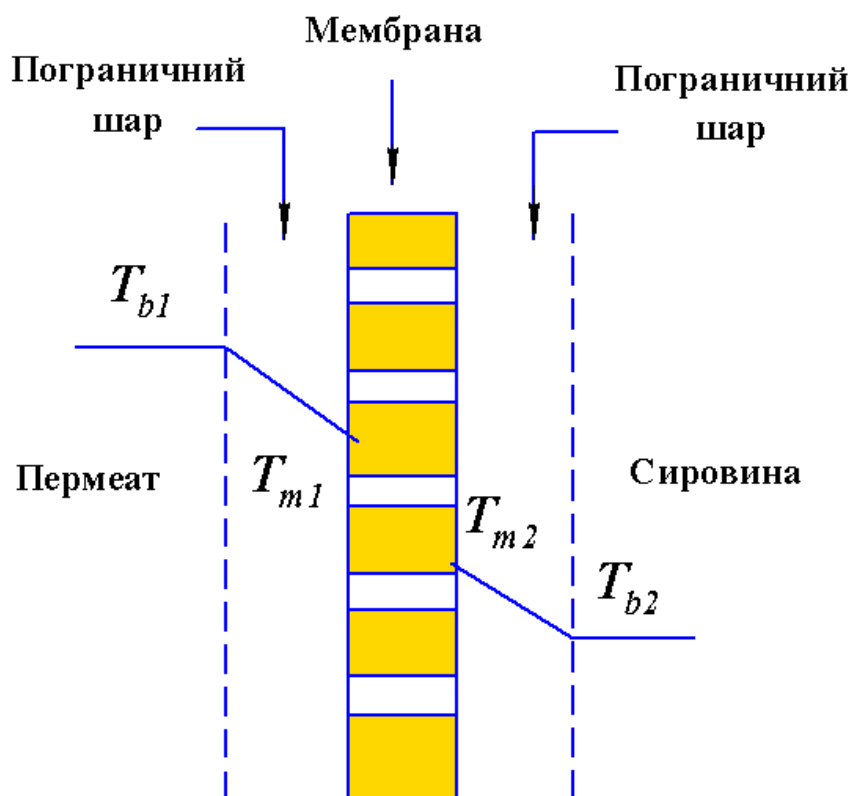


Рисунок 3.9 – Температурна поляризація при мембранній дистиляції

Дві комірки, заповнені водою, розділені гідрофобною пористою мембраною, виготовленою, наприклад, із тефлону. Внаслідок незмочуваності водою матеріалу мембрани, вода не заповнює пори мембрани. Вода в одній з комірок підтримується при більш високій температурі, ніж в іншій. Тиск у комірці з підвищеною температурою підвищується порівняно з тиском у комірці з більш низькою температурою, що і служить причиною транспорту водяної пари від нагрітої до холодної комірки. Відповідно, відбувається пароутворення в нагрітій і конденсація пари в холодній комірках. Теплота, необхідна для пароутворення, береться з об'єму розчину, частина теплоти внаслідок теплопровідності переноситься через твердий полімер і пори мембрани. Таким чином, температура рідини в підігрітій комірці буде поступово знижуватися аж до встановлення умов стаціонарності, коли теплота, що отримується з об'єму розчину, стане рівною теплоті, що переноситься через мембрану. З цієї причини опір перенесенню теплоти буде локалізований не лише в мембрані, але і в пограничному шарі. Різниця температур між об'ємом розчину і поверхнею мембрани називають температурною поляризацією.

3.1.2 Методи зниження впливу концентраційної поляризації на процеси мембранного розділення

Продуктивність мембранних операцій зменшується через поляризаційні явища, але глибина поляризаційних явищ в різних процесах може сильно варіюватися. Відомо, наприклад, що при певрапорації ефекти поляризації не такі різкі, як при мікрофільтрації чи ультрафільтрації, в яких реальний потік через мембрану складає лише деяку частину від потоку чистої води.

Всі поляризаційні явища, як концентраційні, так і температурні, призводять до того, що потік в певний момент часу стає меншим вихідного. При досягненні стаціонарності подальшого зменшення потоку не відбувається і величина потоку в часі не змінюється. Хоча поляризаційні явища оборотні,

на практиці часто спостерігається неперервне падіння потоку, тобто має місце гальмування процесу, як показано на рисунку 3.10.

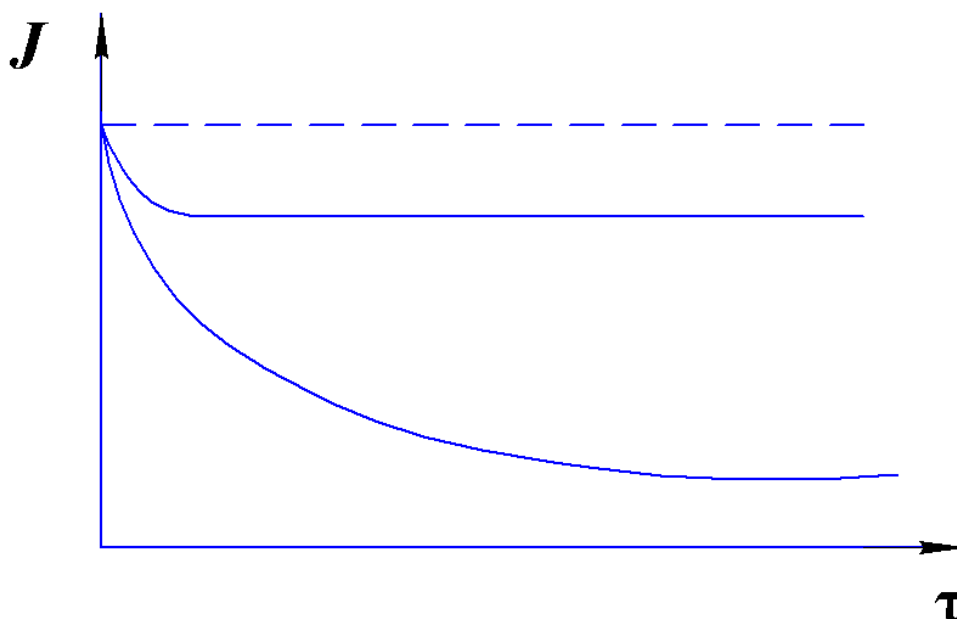


Рисунок 3.10 – Зміна потоку в часі за наявності концентраційної поляризації та одночасної дії концентраційної поляризації та утворення осадів

Подібне неперервне зменшення потоку є наслідком утворення відкладень, осадів на мембрані, або її забивання, які можна визначити як оборотне чи необоротне осадження на або в мембрані утримуваних нею частинок: колоїдів, емульсій, суспензій, макромолекул, солей. Явищу забивання мембран присвячено велика кількість робіт.

Особливо сильне гальмування проявляється в процесах мікрофільтрації і ультрафільтрації, оскільки пористі мембрани, що використовуються в цих процесах, за своєю природою особливо схильні до забивання. При первапорації і газорозділенні забивання щільних мембран, що використовуються в цих процесах, практично не відбувається. Таким чином, ступінь гальмування визначається типом задачі розділення і типом застосованих для цього мембран. Тому процеси відкладення осадів або

забивання доцільно розглядати в зв'язку з процесами зворотного осмосу, ультрафільтрації і мікрофільтрації.

Явище забивання мембран надзвичайно складне і важко піддається теоретичному опису. Навіть для певного розчину воно залежить від фізичних і хімічних параметрів, таких як концентрація, температура, рН, іонна сила, а також від специфіки міжмолекулярних взаємодій, здатності утворювати водневі та диполь-дипольні взаємодії. Однак для розробки технології процесу необхідно мати достовірну інформацію про падіння потоку. Охарактеризувати тенденцію до забивання можна по тестам на забивання, яке здійснюють в лабораторних умовах шляхом визначення індексу мембранної фільтрації.

Варто відзначити, що зниження продуктивності мембранних установок на 95-97% визначається забрудненням поверхні мембран і лише на 3-5% ущільненням їх капілярно-пористої структури. Найбільш розповсюджені типи забруднень – мінеральні осади, гідроксиди металів, колоїдні плівки органічного та біологічного походження. Причини забруднення мембран визначаються фізико-хімічними та поверхневими властивостями самої мембрани та частинок забруднюючої фази, які в найбільш загальній формі можна визначити як гідрофільні та гідрофобні. Гідрофобний тип мембран характеризується високим поверхневим потенціалом, що обумовлений порушенням енергетичної рівноваги міжмолекулярних сил в полімерній матриці мембрани з утворенням поверхні розділу фаз при її контакті з водою та утворенням на поверхні мембрани шару зв'язаної води, фізико-хімічні властивості якої суттєво відрізняються від води в вільному стані.

Завислі мікрочастинки осідають в основному на першій секції мембранних установок, а сольові відкладення – на останніх, де їх концентрація в 3-4 рази більша, ніж у вихідній воді і велика імовірність перевищення границі розчинності. Біологічні забруднення можуть початися в будь-якій точці установки і швидко поширитися по всьому мембранному контуру. При цьому на швидкість розвитку біоплівки буде впливати цілий ряд факторів. Мікроорганізми можуть формувати біоплівку в умовах вкрай малого вмісту

поживних речовин в оточуючому середовищі. Закріплення на різних поверхнях дозволяє їм виживати в найбільш складних умовах і акумулювати необхідні поживні речовини. Мембранні модулі в цьому відношенні являють собою ідеальне середовище для існування мікроорганізмів, оскільки працюють за принципом біофільтра. Цьому сприяє велика питома поверхня мембрани та дренажних матеріалів, постійний притік свіжої води та відсутність механічного впливу. Біологічні осади викликають зменшення продуктивності та селективності мембран та дренажних матеріалів та можуть впливати на процеси деградації ацетат-целюлозних мембран. Погіршення показників роботи, як правило, можливо зафіксувати лише на стадії інтенсивного розвитку біоплівки, коли в середині апарата йде накопичена велика кількість біомаси.

Було встановлено, що комплексні забруднення промислових зворотно осмотичних опріснювальних заводах містять порошки, колоїди (кремній-алюміній-залізо), гідрофобну органіку (ефіри тетрафталевої ксилоти) та мікроорганізми. Імовірно, адсорбція колоїдних та органічних частинок є найкритичнішим фактором, що пришвидшує подальший розвиток забруднень.

Були проведені дослідження осадження гумінової кислоти і порошку активованого вугілля (ПАК) на ультрафільтраційних мембранах. Спостерігалось, що осадження самого ПАК мало незначний вплив на продуктивність мембрани, однак видалення ПАК зворотнім промиванням також мале. Більше того, осадження ПАК значно зменшується при наявності гумінової кислоти. Значний ефект спостерігається в присутності кальцію, який як відомо формує комплекси з гуміновою кислотою та підвищує її тенденцію до агрегації. Кількість осаду різко зростає з концентрації кальцію, але забруднення (виявлене вимірюванням потоку) досягає максимуму і потім зменшується коли агрегація достатньо швидка, при відносно високій концентрації.

Однією з головних причин забруднення мембран є формування на їх поверхні карбонатних осадів. При підвищенні температури та рН початкової

води рівноважне співвідношення між карбонатами та бікарбонатами зсувається в бік карбонатів, які разом з сульфатами, фосфатами кальцію, барію та стронцію, а також боратами, силікатами, гідроксидами заліза, марганцю та алюмінію, які відрізняються низькою розчинністю, утворюють мінеральні осади. Процес формування кристалічних осадів складається з таких етапів: досягнення границі розчинності, формування стійких центрів кристалізації більших, за критичні. Насиченість концентрату являється передумовою для формування осаду. Ще однією необхідною умовою утворення осаду є наявність центрів кристалізації, котрі знижують потенційний бар'єр початку кристалізації. За відсутності центрів кристалізації концентрат може залишатися стабільним навіть в умовах пересичення. Центрами кристалізації можуть служити завислі і колоїдні частинки, неоднорідності хімічного складу, шорсткість деталей мембранних елементів, градієнти тиску та інше.

Проводилося дослідження впливу температури розділюваного розчину на неорганічне забруднення поверхні мембран при знесолювання солонуватих вод зворотнім осмосом. При зростанні температури води, відділення солі та концентраційна поляризація зменшувалася (зменшення потенціалу формування осаду при даному рівні відновлення). Однак, утворення зародків кристалів сульфату кальцію та коефіцієнт росту зростали з температурою. При 15 та 25°C утворення осаду сульфату кальцію в повільному, сталому потоці спадало при такому низькому відновленні як 10-20%. При цих температурах, багато маленьких кристалів формувалися над всією мембраною. Відносно небагато великих кристалів сформувалися в напрямку до вихідного отвору концентрату модель 30, але вся поверхня мембрани була вкрита «голкоподібними» кристалічними фрагментами. Кристалічні фрагменти відламувалися від зростаючих «розочок» сульфату кальцію і однорідно перерозподілялися по поверхні мембрани, формуючи кек, який спричинив масивне зменшення потоку. Ці результати показують, що висока робоча температура процесу 30 створює підвищений ризик події аварійно небезпечного рівня забруднення.

Крім того, відмічається, що при розгляді осадження карбонатів кальцію необхідно враховувати наявність метастабільних полів. Також на осадження сполук кальцію впливає наявність в розчині інших іонів. Експерименти в скляному посуді показали, що іони магнію зменшують кількість джерел кристалізацію сульфату кальцію через комплексоутворення сульфату магнію, яке зменшую здатність сульфат-іонів до формування ядер. В експериментах з мембранами модельний розчин показав, що бікарбонати, іони магнію та гумінова кислота загальмовують початок осадження сульфату кальцію стягуванням іонів кальцію які могли б бути використані для формування початкових ядер сульфату кальцію. Обидва осади – карбонату та сульфату кальцію можуть бути результатом часткового осадження, а не поверхневої кристалізації на мембрані з імовірністю часткового зростання забруднення з пересиченням.

Також домішки впливають і на осадження оксиду кремнію. Було показано, що додавання до початкового розчину навіть незначної кількості (1–3 мг/л) іонів феруму (III) різко змінює структуру осаду – мембрана покривається моношаровою структурою з тріщинами. В той же час структура осаду при додаванні іонів марганцю, нікелю та барію не змінює структуру осаду – мембрана покривається кластерами та агрегатами оксиду кремнію.

Значний вплив на осадження органічних речовин чинять властивості розчину, в першу чергу концентрація (або іонна сила) розчинених електролітів та значення рН, особливо в процесах мікрофільтрації та ультрафільтрації. В процесі прямого осмосу не менший вплив на процеси органічного забруднення чинить температура початкового та розведеного розчину.

У випадку полімерних мембран, на забруднення впливають властивості мембран, в першу чергу морфологія полімеру та змочуванність поверхні. Зокрема, встановлено, що гідрофобні мембрани в меншій мірі схильні до забруднення, що дозволяє зменшити вплив забруднення за рахунок модифікації мембран.

Загалом забруднення можна умовно розділити на такі класи:

- біозабруднення – відкладення біологічного походження, бактерії, водорості, найпростіші тощо та продукти їхньої життєдіяльності;
- колоїдне забруднення – відкладення частинок та колоїдних домішок, що присутні у водному середовищі;
- органічне забруднення – відкладення органічних речовин природного та штучного походження;
- неорганічне забруднення – відкладення переважно кристалічної структури утворені умовно нерозчинними та малорозчинними за умов їх концентрування в пограничному шарі біля поверхні мембран неорганічними сполуками – карбонатами, сульфатами та фторидами кальцію, магнію, феруму тощо.

Колоїдне органічне та біологічне забруднення є досить розповсюдженими проблемами при експлуатації систем зворотного осмосу, але у більшості випадків їх прояви можна звести до мінімуму за допомогою ефективної попередньої підготовки води. В той же час використання спеціальних технологій для уникнення неорганічного забруднення може звести нанівець усі економічні та технологічні переваги мембранних методів.

Процес утворення неорганічного забруднення залежить від низки чинників, а саме:

- умов проведення баромембранного процесу та конструктивних особливостей мембранних елементів – швидкостей потоків, виходу за пермеатом тощо;
- концентраційної поляризації;
- насичення ретантату за малорозчинними сполуками;
- наявності умов для утворення зародків кристалів;
- кінетики росту кристалів;
- агломераційні явища.

Всі ці аспекти взаємопов'язані і по різному впливають на утворення відкладень.

Для окремих випадків забруднень розроблені більш детальні механізми їх утворення, а також методи оцінки схильності розчину до забруднення, передбачення утворення осадів на поверхні мембрани та засоби вимірювання характеристик забруднення.

На основі досвіду експлуатації мембранного обладнання можливо оцінити вид забруднення за зміною технологічних параметрів процесу. Така інформація наводиться в технічних бюлетенях провідних виробників мембран, зокрема Hydranautics Nitto Group Company (Каліфорнія, США). Фрагмент таких даних про імовірні причини порушень роботи мембранних установок наведені в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Вплив забруднень на параметри процесу

Імовірна причина	Імовірне знаходження	Перепад тиску	Тиск на вході	Проникнення солі
Забруднення оксидами металів (Fe, Mn, Cu, Ni, Zn)	Перша ступінь головного елемента	Швидке зростання	Швидке зростання	Швидке зростання
Колоїдне забруднення (органічні та/або неорганічні комплекси)	Перша ступінь головного елемента	Поступове зростання	Поступове зростання	Незначне зростання
Мінеральне забруднення (Наприклад Ca, Mg, Ba, Sr)	Остання ступінь хвостових елементів	Помірне зростання	Слабке зростання	Помітне зростання
Полімеризований кремній	Остання ступінь хвостових елементів	Типово зростання	Зростання	Типово зростання
Біологічне забруднення	Будь яка ступінь, зазвичай головні елементи	Помітне зростання	Помітне зростання	Типово зростання
Органічне забруднення (природна органічна речовина)	Всі ступені	Поступове зростання	Зростання	Зменшення
Антискейлантне забруднення	Найбільш сильне на другому ступені	Типове зростання	Зменшення	Зростання
Оксидантне забруднення (Cl ₂ , озон, KMnO ₄)	Найбільш сильне на першій ступені	Типове зростання	Зменшення	Зростання

Продовження таблиці 3.2

Імовірна причина	Імовірне знаходження	Перепад тиску	Тиск на вході	Проникнення солі
Гідролізне пошкодження (при виході за межі допустимого рівня pH)	Всі ступені	Типове зростання	Зменшення	Зростання
Абразивне пошкодження	Найбільш сильне на першій ступені	Типове зменшення	Зменшення	Зростання
Кільцеві ущільнення	Довільно	Типове зменшення	Типове зменшення	Зростання
Протікання ліній проклеювання	Найбільш сильне на першій ступені	Типове зменшення	Типове зменшення	Зростання

Ці данні дозволяють розробити стратегію боротьби з концентраційними явищами та їх наслідками.

Методи зниження впливу концентраційної поляризації

До основних методів зменшення концентраційної поляризації належать методи попередньої підготовки, зміна гідродинамічних режимів в мембранному модулі, а також модифікація властивостей мембран.

Попередня обробка розділюваних розчинів.

Методи попередньої обробки можна умовно розподілити на традиційні методи обробки, методи мембранної обробки (використання мікрофільтрації чи ультрафільтрації, як попередньої обробки для зворотного осмосу), а також специфічні методи. Крім того високу ефективність демонструє використання антискейлантів.

Коагуляція та адсорбція широко використовується для попередньої обробки мембранних процесів, в перш за все мікрофільтрації, при очищенні води в першу чергу для пом'якшення забруднення та підвищення відділення мікробабудників. Наприклад коагуляція/флокуляція з використанням хлориду поліамлюмінію виявляється ефективним методом попередньої

обробки для видалення розчинних речовин та зменшення падіння проникненості мембран при довготривалій роботі. Коагуляційна обробка сприяє дестабілізації та агломерації колоїдних та твердих частинок, а також збільшенню їх розмірів, що пом'якшує процеси блокування пор та формування шару забруднень (шару кеку). На додачу, зростання розмірів частинок сприяє зменшенню опору шару забруднень. В окремих випадках коагуляція дозволяє повністю усунути забруднення. Було показано, що через сезонні зміни складу сировини (морських та солонуватих вод), система попередньої фільтрації не ефективна і на поверхні мембран швидко (протягом двох місяців) утворюється шар забруднень з колоїдних частинок піску та глини. Включенням в систему попередньої обробки процесу коагуляції проблему було повністю вирішено. Також процес флокуляції ефективний для усунення забруднень клітинного походження. Були представлені результати для флокуляції суспензії дріжджів перед мікрофільтрацією з використанням комерційно доступних синтетичних полімерних флокулянтів. Катіонні полімери були ефективними в флокуляції суспензії дріжджів, що дозволяло збільшити потік пермеату, порівняно з обробкою сирої суспензії.

На ефективність процесів коагуляції впливає дозування коагулянту (в тому числі при перевищенні оптимальної дози), наявність в розчині іонів (зокрема Ca^{2+}), а також рівень рН. Також ефективним виявляється поєднання традиційних методів, наприклад коагуляцію/флокуляцію та адсорбцію чи іонний обмін.

Однак в більшості випадків процеси коагуляції дозволяють лише пом'якшити забруднення. Крім того в окремих випадках вони поступаються іншим методам обробки, наприклад при мікрофільтрації та ультрафільтрації біологічно оброблених вторинних стоків коагуляція поступається адсорбції активованим вугіллям, в тому числі за показником підвищення потоку.

Мембранне розділення (а саме МФ, УФ) також використовується для попередньої обробки сировину. Мікрофільтрація є ефективним методом розділення, що застосовується для поверхневої морської води, солонуватих

вод, промислових та комунальних вод. Мікрофільтрація та ультрафільтрація – два багатообіцяючі методи попередньої обробки, які все ширше використовуються для отримання питної води, опріснення морської води та очищення стічних вод. Численні проекти продемонстрували, що ці процеси здатні послідовно зменшити мутність до $<0,1$ NTU (nephelometric turbidity unit – нефелометрична одиниця мутності), незалежно від початкового рівня мутності. Мікрофільтрація та ультрафільтрація також показали себе ефективними для повного вилучення загальних кишкових бактерій та вірусів.

Також для попередньої обробки вод з високим потенціалом забруднення використовують процес прямого осмосу. Було показано, що прямий осмос є дуже ефективним методом попередньої обробки води для подальшого розділення методом зворотного осмосу. Процес прямого осмосу продемонстрував значно меншу схильність до забруднення, ніж зворотний осмос. На поверхню мембран для прямого осмосу утворюється видиме забруднення, схильне до ущільнення. Однак наявність забруднень не чинило суттєвого впливу на величину потоку. Тому було зроблено висновок, що при обробці солонуватих вод з високим потенціалом забруднення гібридний процес прямого осмосу – зворотного осмосу був більш стійким з точки зору споживання енергії та ефективності роботи. Отже такий процес є перспективним рішенням щодо попередньої обробки, який дозволяє видаляти як мінеральні так і органічні забрудники.

Серед інших методів попередньої обробки найбільш поширеним є обробка озоном. Озонування є ефективним лише для боротьби з органічним забрудненням і придатний тільки для неорганічних мембран, оскільки може призвести до хімічної деструкції полімерних мембран.

Достатньо простим методом профілактики появи неорганічних забруднень є дозування в потік очищуваної води атискейлантів – речовин, що запобігають кристалізації (інгібують процес кристалізації) малорозчинних сполук з пересичених розчинів, а також, згідно, здатні руйнувати та диспергувати уже утворені кристали. Але застосування атискейлантів

ефективне лише тоді, коли вони адаптовані до конкретного типу мембран та їх дозування розраховане. Крім того, в роботі зазначалося, що антискейланти можуть призвести до підвищення рівня біозабруднень.

В цілому методи попередньої обробки води можуть суттєво пом'якшити умови забруднення, але не здатні повністю усунути утворення осадів, а ефективність таких систем визначається тривалістю неперервної роботи мембранної установки від 3 до 12 місяців при якому зменшення потоку пермеату не перевищує 10-15%.

Зміна властивостей мембрани.

Як зазначалося раніше, схильність до утворення осадів залежить від властивостей мембрани. Зокрема, забивання мембран з відритими порами (мікрофільтраційних та ультрафільтраційних) виражено значно сильніше, ніж у мембран з більш щільною структурою (зворотноосмотичних). Також вузьке розподілення пор за розмірами може знизити тенденцію до забруднення однак цей фактор не слід переоцінювати. Гідрофільні мембрани менш схильні до забруднення, ніж гідрофобні. Наприклад білки, як правило, сильніше адсорбуються на гідрофобних поверхнях, з яких їх важче видалити, ніж з гідрофільних. Заряджені також менш схильні до забивання, особливо іонами або частинками одного заряду.

Вище зазначені факти слугують підґрунтям для виготовлення нових мембранних матеріалів та модифікацію існуючих (переважно композитних) мембран з метою зменшення утворення осадів та/або полегшення їх регенерації. В якості матеріалів для основи мембрани та модифікаторів використовують широкий спектр матеріалів та їх комбінацій, зокрема політетрафторетилен та поліетиленгліколь, полівінілденфлуорид та нанохітин, полівінілденфлуорид та поліетиленамін, полідопамін, поліамін та оксид графену, поліетилеттерифтолат та метаакрильну кислоту з антибактеріальними агентами, а також керамічних матеріалів на основі

цирконію. Також для боротьби з біозабрудненнями було запропоновано модифікувати сітку-сепаратор, шляхом введення наносрібла.

Однак така модифікація мембран дозволяє зменшити забруднення лише для окремих видів розділюваних розчинів.

Режимні параметри в модулі

При зниженні концентраційної поляризації ступінь забруднення також знижується. Концентраційну поляризацію можна знизити збільшуючи коефіцієнти масовіддачі, тобто при турбулізації потоку, чи використовуючи мембрани меншої продуктивності.

Для турбулізації потоку крім збільшення швидкості використовують барботаж, вібрації в модулі, а також використання обертових модулів. Недоліком таких методів є складність їх реалізації в великогабаритних промислових установках великої потужності, крім того існують сумніви щодо їх економічної ефективності в таких умовах.

При аналізі впливу на забруднення зменшення продуктивності була висунута гіпотеза критичного потоку – такого значення потоку речовини через мембрану, нижче якого не повинні відбуватися процеси утворення осадів. Однак в інших роботах показано, що біозабруднення відбувається незалежно від величини i , навіть, наявності потоку через мембрану, тому, принаймні для даного типу забруднення запропонована концепція є неприйнятною.

Методи регенерації забруднених модулів

Незважаючи, на розвиток методів зі зниження негативних наслідків концентраційної поляризації і утворення осадів, процеси періодичної регенерації забруднених мембран залигаються необхідними при експлуатації мембранного обладнання.

В теперішній час найбільш поширеними є три методи регенерації: механічний, гідромеханічний та хімічний. Вибір метода регенерації залежить

головним чином від конструктивних особливостей модуля, фізико-хімічних властивостей мембрани та типу забруднень.

Механічне очищення полягає у механічному впливі на робочу поверхню мембрани, яке може бути застосоване тільки для плоскорамних та трубних модулів, які використовуються достатньо рідко.

Методи гідромеханічного очищення включають зворотне промивання, поперемінне компримування і декомпримування, періодичну зміну потоку, пульсації промивного розчину, промивання газо-рідинною сумішшю, зворотнім продуванням стиснутим повітрям тощо.

Для зворотноосмотичних мембран зворотне промивання ускладнене через відносно невеликі розміри пор, що обумовлює високий гідравлічний опір та підвищений ризик пошкоджень і втрати функціональних властивостей мембран. В цьому випадку доцільно використовувати поперечне промивання з використанням хімічних реагентів.

Методи хімічного очищення є ефективними для видалення забруднень із поверхні мембран. Для цього може бути використана велика кількість хімічних реагентів, як в індивідуальному вигляді так і в різноманітних комбінаціях. Для цього можуть використовуватися як традиційні хімічні реагенти, так і спеціально розроблені хімічні препарати. При цьому ефективність різних типів реагентів виявляється різною залежно від виду забруднень. Для окремих видів осаду більш ефективним виявляються лужні розчини, тоді в інших випадках ефективнішими є кислі розчини, чи ферментні препарати. В деяких випадках більш ефективними виявляються комбінації промивних розчинів. При виборі промивного агента та його концентрації необхідно враховувати хімічну стійкість мембран, оскільки реакція між матеріалом мембрани та промивним агентом призводить до руйнування активного шару мембрани. Крім того, до порушень структури мембрани може призвести затримка у проведенні хімічного промивання через мікробіологічну активність. Також, було запропоновано ряд комплексних підходів, що включають злагодження роботи системи попередньої обробки та промивання,

та порядок проведення процедур промивання з вилученням окремих компонентів шару забруднень.

Результати численних досліджень з регенерації забруднених мембран узагальнені у вигляді практичних рекомендації, які надають виробники мембран (зокрема Hydranautics Nitto Group Company (США)), що полягають у наданні рецептур промивних розчинів (таблиця 3.3) та рекомендації щодо їх застосування (тип і ступінь забруднення – таблиця 3.4), а також щодо періодичності проведення процесу. Також існують методики розрахунку інтервалу між промиваннями.

Таблиця 3.3 – Рецептури промивних розчинів компанії Hydranautics

Номер промивного розчину	Компоненти розчину	Кількість компонентів на 379 л,	Коректування рН	Цільова температура, °С
1	Лимонна кислота (порошок 100%)	7,7 кг	Не потребується	40
2	Триполіфосфат натрію (порошок 100%)	7,7 кг	довести рН до 10,0 додавання сульфатної або хлоридної кислоти	40
	Етиліндіамінтетрацетат натрію (порошок 100%)	3,18 кг		
3	Триполіфосфат натрію (порошок 100%)	7,7 кг	довести рН до 10,0 додавання сульфатної або хлоридної кислоти	35
	Натрій додецил бензол сульфонат	0,1 кг		
4	Хлоридна кислота HCl (водний розчин 36%)	1,78 л	Повільно довести рН до 2,5 з HCl, Коректувати рН до більших значень з NaOH	35
5	Гідросульфат натрію (порошок 100%)	3,86 кг	Не потребується	35
6	Гідроксид натрію		Повільно підняти рН до 11,5 з NaOH. Коректувати рН до нижчих значень додаванням HCl	30
	порошок 100%	0,38 кг		
	або розчин 50%	0,49 л		
	Додецилсульфат натрію	0,11 кг		
7	Гідроксид натрію		Повільно підняти рН до 11,5 з NaOH. Коректувати рН до нижчих значень додаванням HCl	30
	порошок 100%	0,38 кг		
	або розчин 50%	0,49 л		

Таблиця 3.4 – Рекомендації компанії Hydronautics щодо застосування промивних розчинів

Забрудник	М'який промивний розчин	Жорсткий промивний розчин
Осад карбонату кальцію	1	4
Осади сульфатів кальцію, барію або стронцію	2	4
Оксиди і гідроксиди металів (Fe, Mn, Zn, Cu, Al)	1	5
Неорганічні колоїдні забрудники	1	4
Суміш органічних і неорганічних колоїдних забрудників	2	6
Покриття полімеризованим кремнієм	Не рекомендовано	7
Біологічні речовини	2 або 3	6
Природні органічні речовини	2 або 3	6

Було відмічено ефективність промивання двофазним потоком (газорідинною сумішшю) для видалення біоплівки.

Укладачем даного конспекту розроблено спосіб регенерації спіральних мембранних модулів з використанням локального закипання при вакуумуванні системи («явища температурної кавітації»). Запропонований спосіб дозволяє відновити до 92% питомої продуктивності зворотноосмотичних мембранних модулів типу TFC при зменшенні їх продуктивності до 40%, що в 2 рази перевищує існуючий критичний поріг, при якому можливе ефективне відновлення за існуючими технологіями.

3.2 Принципові схеми мембранного розділення

3.2.1 Принципові схеми мембранного розділення. Робота каскадів. Приклади роботи каскадів. Приклади практичного застосування мембранних процесів

Конструкція та структура систем мембранного розділення може бути найрізноманітнішою залежно від технічних задачі конфігурацій модулів. Центральною частиною мембранної установки є модуль, який часто являє собою власне розділювальний елемент. Декілька модулів або розділювальних

елементів, з'єднаних між собою паралельно або послідовно, утворюють каскад. Задача інженера – зібрати модулі таким чином, щоб оптимізувати систему при мінімальній вартості продукту, чи за іншим критерієм оптимізації.

Найпростіша конструкція – тупикова, або конструкція фільтр-преса (рисунок 3.11 а). В цьому випадку вся сировина направляється через мембрану, тому концентрація окремого компонента в сировині неперервно зменшується, а якість пермеату неперервно погіршується з часом. Така конструкція все ще доволі часто використовується в мікрофільтрації.

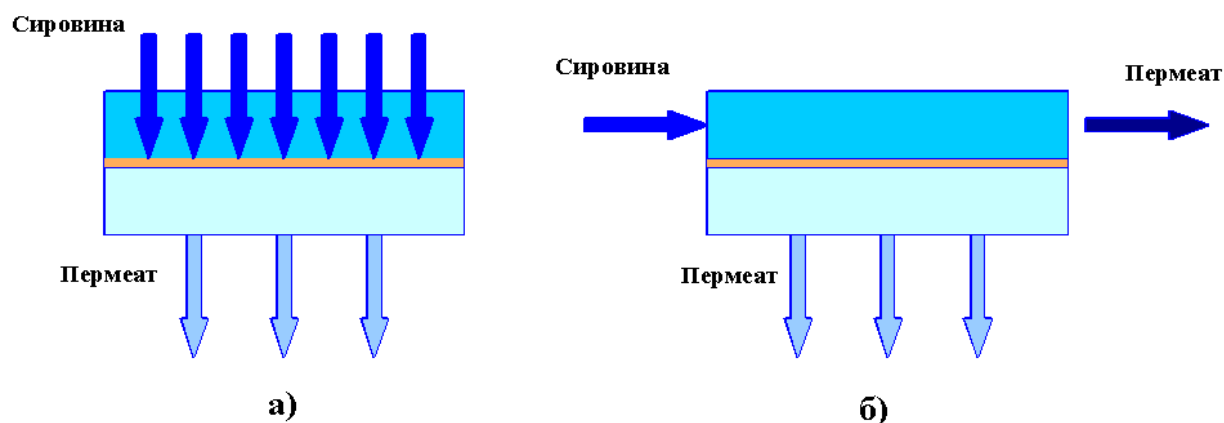


Рисунок 3.11 – Два основні типи конфігурації роботи модулів: а – режим тупикового розділення, б – режим проточного розділення

Для промислового застосування перевагу слід віддавати фільтрації з потоку, перпендикулярно напрямку транспорту через мембрану (рисунок 3.11 б), оскільки для такого типу процесу характерна менша тенденція до забивання мембрани. На вході в модуль сировина має певний склад, в середині модуля склад міняється залежно від координати; при цьому цей потік ділиться на пермеат і ретантат.

При тупиковому процесі кількість осаду на мембрані зростає з часом і як наслідок потік з часом зменшується. Падіння потоку відносно менше при конфігурації модуля з перпендикулярним потоком. В цьому випадку зниження

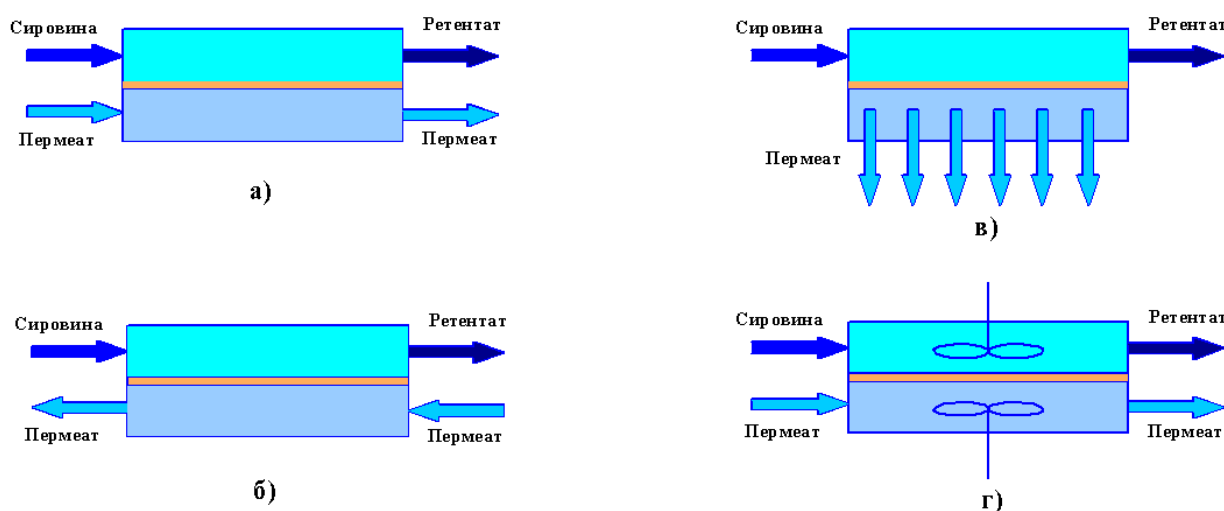
поток можно контролировать подбором конструкции модуля и скоростей потока.

Режим работы при поперечном потоке

Для якомого більшого зниження концентраційної поляризації і утворення осадів на поверхні мембран зазвичай проводять процес в режимі поперечного потоку. При заданій конструкції модуля і складі сировини головним параметром, що визначає перенесення маси в модулі, стає швидкість потоку сировини. Можна таким чином класифікувати різні режими роботи при поперечному потоці:

- Паралельний потік.
- Протиток.
- Поперечний потік (з ідеальним змішуванням у пермеаті).
- Ідеальне змішування.

Схематичне представлення цих різних режимів роботи ілюструється на рисунку 3.12.



**Рисунок 3.12 – Різні режими роботи модулів при проточному режимі:
а – паралельний потік, б – протиток, в – поперечний ток, г – ідеальне
змішування**

В режимах прямотоку і протитоку сировина і потік пермеату течуть вздовж мембрани в одному і тому ж або в протилежних напрямках. При цьому режим течії може бути апроксимований як режим ідеального витіснення. Умови такого режиму можна знайти, користуючись відомим числом Пекле (Pe), що є мірою відношення перенесення маси за рахунок конвекції і за рахунок дифузії. $Pe = w \cdot L / D$, де w – швидкість, L – визначальний розмір (довжина каналу чи трубки), D – коефіцієнт дифузії. При домінуючому вкладі конвекції число Пекле стає набагато більше одиниці, $Pe \gg 1$. При поперечному потоці з режимом ідеального змішування в пермеаті приймається, що в каналі потоку сировини реалізується режим ідеального витіснення. Іншими словами, з боку пермеату змішування відбувається настільки швидко, що склад не міняється по довжині каналу. Найкращі результати досягаються для режиму протитоку, дещо гірші результати для випадку з перпендикулярним потоком і паралельним потоком. Найгірші результати були отримані для випадку ідеального змішування по обидва боки мембрани. На практиці системи зазвичай працюють в режимі поперечного потоку з ідеальним змішуванням у пермеаті.

Система потоків в модулі є одним з головних факторів, що визначають степінь досягнутого розділення. В принципі в одностадійному чи багатостадійному процесах використовуються дві базові конфігурації потоків: однопрохідна система і система з рециркуляцією. Для процесів невеликої потужності можна використовувати також мембранні системи періодичної дії. Приклад подібної установки показаний на рисунку 3.13, а на рисунку 3.14 – схеми однопрохідної і рециркуляційної системи.

В однопрохідній системі розчин сировини проходить через один модуль чи систему модулів лише один раз, тобто тут рециркуляція відсутня. Іншими словами, об'ємна швидкість потоку над мембраною зменшується по мірі пересування від входу в модуль до виходу.

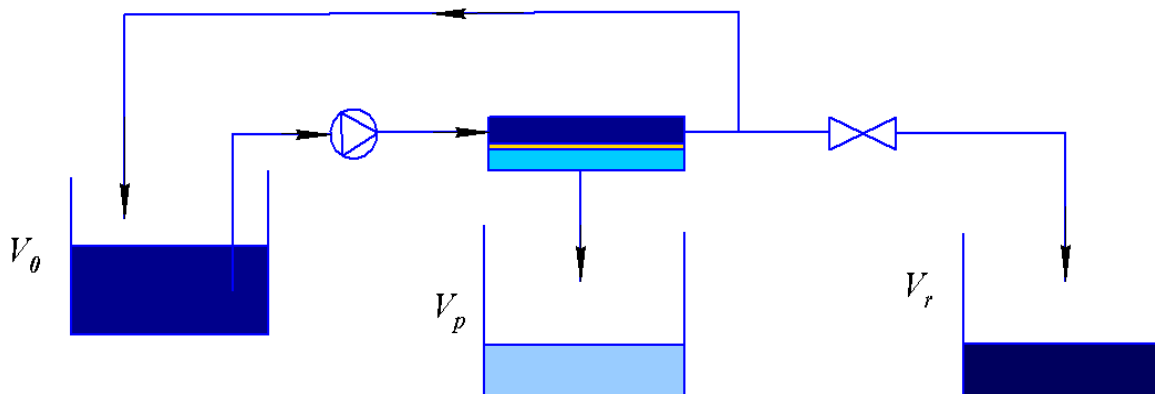


Рисунок 3.13 – Схема комбінації мембранної системи і апарата періодичної дії

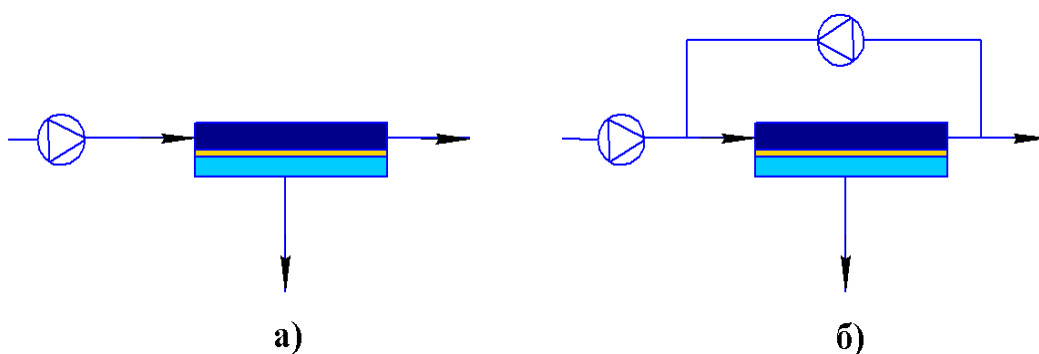


Рисунок 3.14 – Схема однопрохідної системи (а) і системи з рециркуляцією (б)

В багатостадійних однопрохідних процесах це зниження компенсується певним складанням модулів, так званою кінчною каскадною схемою, як показано на рисунку 3.15. При такій конфігурації установка може бути спроектована так, щоб швидкість потоку залишалася фактично постійною. Для цієї системи характерно те, що загальна довжина шляху і втрати тиску великі. Фактор зменшення об'єму, тобто відношення об'єму сировини до об'єму ретантату, визначається головним чином конфігурацією каскаду, а не прикладеним тиском.

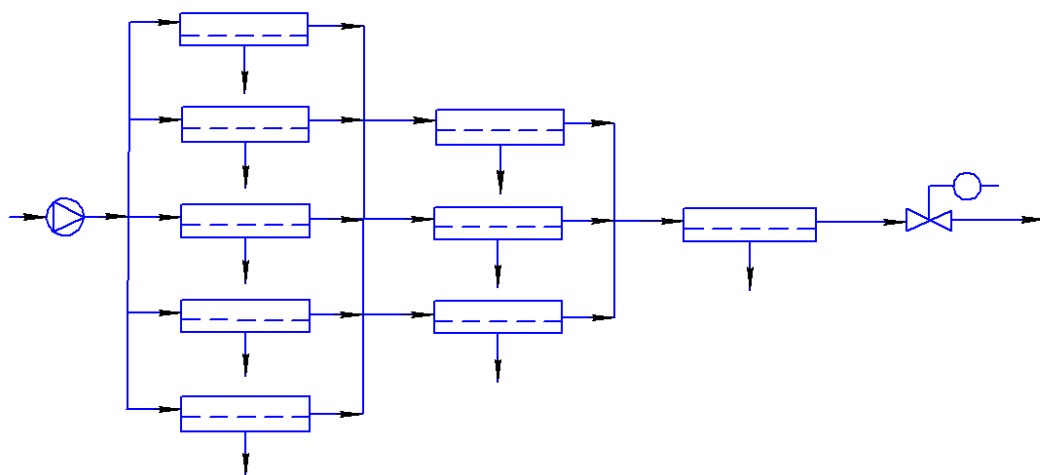


Рисунок 3.15 – Конічна каскадна однопрохідна схема

Інша конфігурація – це рециркуляційна схема, показана на рисунку 3.16.

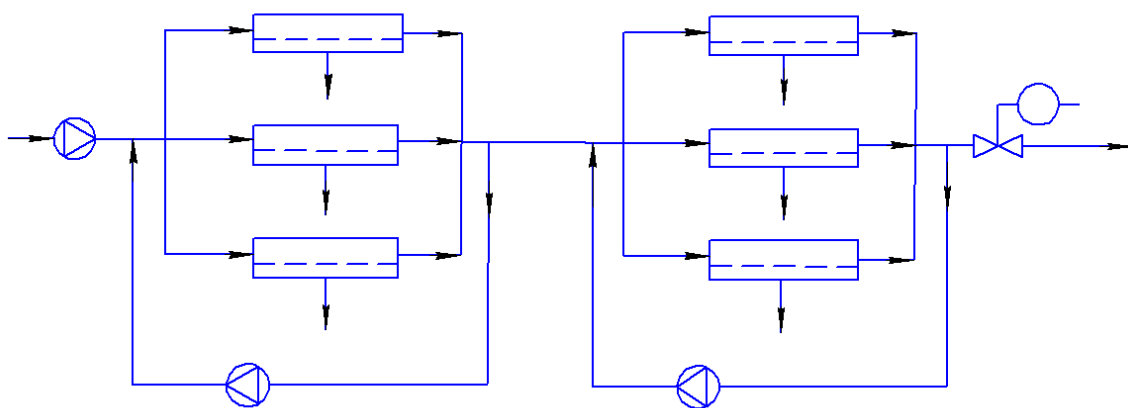


Рисунок 3.16 – Рециркуляційна система

В цьому випадку сировина прокачується декілька раз через одну і ту ж стадію, що складається з декількох модулів. Кожна ступінь оснащена рециркуляційним насосом, що дозволяє оптимізувати гідродинамічні умови. При цьому спостерігається лише незначне падіння тиску в кожній ступені, де можна регулювати швидкість потоку і тиск. Система рециркуляції сировини є більш гнучкою, ніж однопрохідна система, і їй слід віддавати перевагу в процесах мікрофільтрації і ультрафільтрації, коли можна очікувати сильної концентраційної поляризації і швидкого утворення осаду на мембранах. В той

же час, для більш простих задач, наприклад знесолювання морської води, використання однопрохідної системи виявляється економічно виправданим.

Каскадні режими роботи

Достатньо часто однопрохідна схема не дозволяє отримати продукт бажаної якості, через що потоки пермеату і ретантату повинні бути піддані розділенню в наступному ступені. Комбінація таких ступенів називається каскадом. Широко відомим прикладом каскадного режиму роботи є процес збагачення гексафосфориту урану з використанням пористих мембран. В цьому процесі транспорт через мембрану здійснюється за кнудсенівським механізмом і селективність дуже мала. При каскадному режимі роботи, що використовує велику кількість блоків, де пермеат першої стадії стає сировиною для другої стадії і т. д., можна отримати продукт дуже високої чистоти. Приклад процесу з двостадійним режимом роботи наведений на рисунку 3.17.

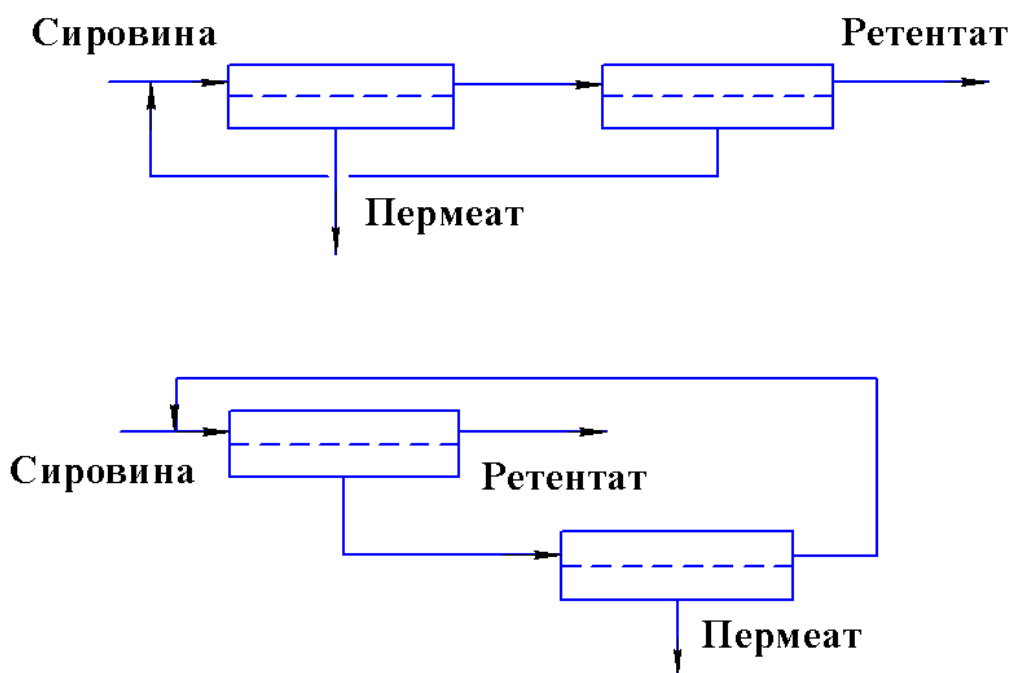


Рисунок 3.17 – Двостадійні мембранні процеси

Тип схеми залежить від того, що є цільовим продуктом – пермеат чи ретентат. При багатостадійних режимах роботи оптимізація процесу стає дуже складною задачею.

Наведемо приклади трьохстадійних процесів (рисунки 3.18 і 3.19).

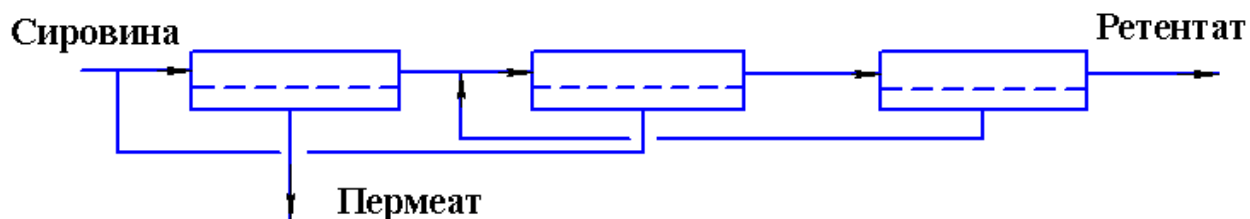


Рисунок 3.18 – Трьохстадійний мембранний процес з рециркуляцією пермеату

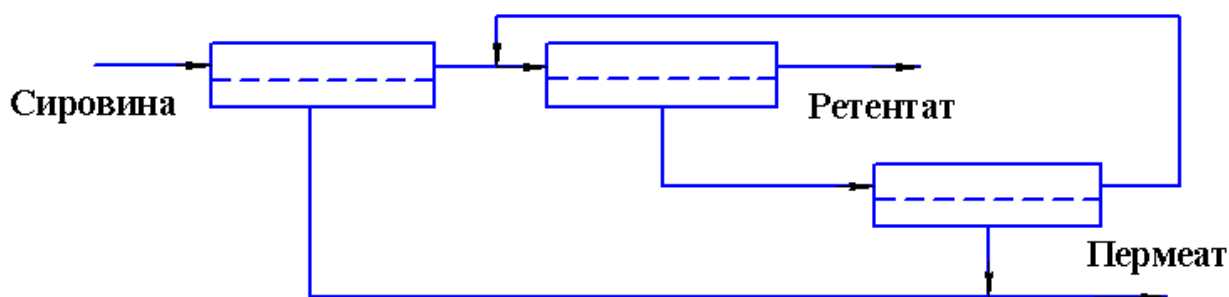


Рисунок 3.19 – Трьохстадійний процес мембранного газорозділення

На рисунку 3.18 наведено процес, в якому рециркулюють пермеат, аналогічно до схеми, наведеної у верхній частині рисунку 3.17. На рисунку 3.19 наведений більш складний процес трьохстадійного розділення природного газу (відділення вуглекислого газу від метану). Стверджується, що така схема має переваги, порівняно з одно стадійними і двостадійними схемами. Багатостадійні схеми стають надзвичайно складними внаслідок великої кількості змінних, які необхідно варіювати при оптимізації.

Деякі приклади оформлення систем розділення

Процес розробки і проектування мембранної системи, що починається зі створення мембрани в лабораторії і завершується крупним промисловим впровадженням, довгий та вимагає великих затрат праці. Основою мембранного процесу розділення є мембрана, в той же час як основою системи розділення можна вважати модуль. При проектуванні модуля виходять з різних техніко-економічних аспектів відповідно до конкретної задачі розділення. Модулі можуть бути зібрані в однопрохідну чи багатостадійні системи. Отже, оформлення системи настільки ж важливе, як і отримання мембрани. В багатьох випадках мембранна система не може використовуватися безпосередньо і для здійснення мембранного процесу необхідна попередня обробка, при чому вартість цієї стадії може давати значний внесок в загальну вартість процесу. Попередня обробка важлива і навіть необхідна в процесах мікрофільтрації, ультрафільтрації і зворотного осмосу. У випадку первапорації та газорозділення, коли потоки сировини, як правило, більш чисті і не містять великої кількості забрудників, часто можна обійтися застосуванням простих систем обробки сировини.

Існує велика кількість задач розділення, і для кожного процесу часто необхідна своя обробка сировини. Нижче буде розглянуто деякі приклади рішень, прийнятих при проектуванні мембранної системи і установки в цілому.

Ультрачиста вода

Відомо, що в напівпровідниковій промисловості особливі вимоги висуваються до якості води, котрим не відповідає навіть питна вода. З води повинні бути видалені іони, бактерії, органічні речовини і будь-які забруднення в колоїдному стані в максимально можливому ступені, і для цього часто використовуються мембранні процеси. Це типовий процес, коли один

мембранний процес не дає продукту необхідної високої якості і необхідна комбінація процесів (гібридні процеси). При проектуванні процесу розділення необхідно розглянути вимоги до ультрачистої води (таблиця 3.5). Важливими параметрами, що характеризують чистоту води є елетроповідність, загальний органічний вуглець (ЗОВ), а також число частинок і бактерій в одиниці об'єму.

Таблиця 3.5 – Вимоги до ультрачистої води

Питомий опір	$>18 \text{ МОм} \cdot \text{см}$
Вміст частинок	$<10 \text{ мл}^{-1}$
Наявність бактерій	$<0,01 \text{ мл}^{-1}$
Загальний вміст органічного вуглецю	$<20 \text{ млрд}^{-1}$

Для отримання води необхідної якості використовується гібридна сепараційна система, а саме комбінація зворотного осмосу і іонного обміну. Також необхідна попередня обробка, при чому її вибір залежить від якості джерела води. Схема системи виробництва надчистої води представлена на рисунку 3.20.

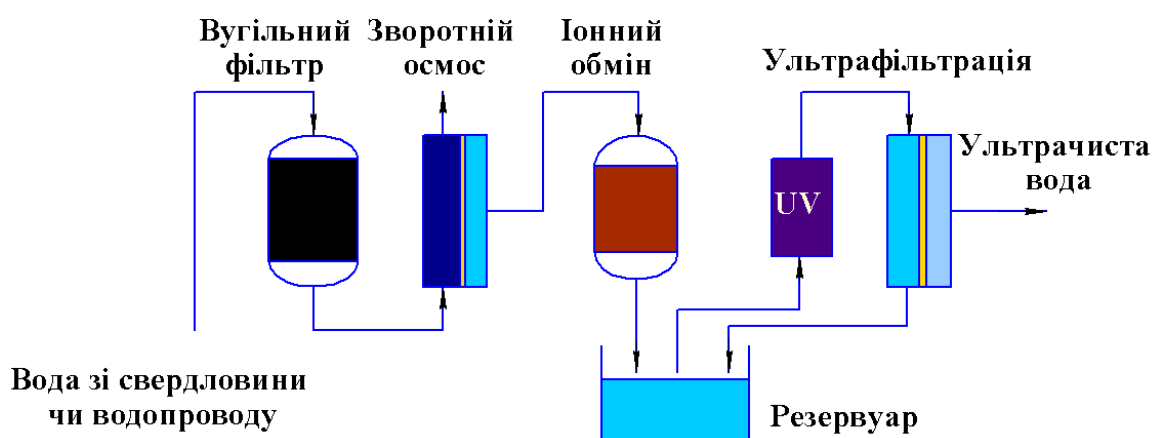


Рисунок 3.20 – Технологічна схема процесу отримання надчистої води

Залізо, якщо воно наявне в воді джерела, видаляється на стадії обробки, потім вода потрапляє в колону з активованим вугіллям. Вода, що виходить з

колони, поступає в установку зворотного осмосу, де видаляються солі і органічні розчинні компоненти. Отриманий пермеат поступає потім в іонообмінну колону. Для отримання води необхідної якості застосовують постобробку, що включає ультрафіолетову стерилізацію, додатковий іонний обмін і ультрафільтрацію для видалення частинок, що захоплюються в іонообмінній колоні.

Вилучення парів органічних речовин

Викиди парів органічних речовин в повітря є дуже серйозною екологічною проблемою. Оскільки швидкість перенесення через деякі мембрани у азоту (повітря) та органічних парів будь-якого виду різна, для вилучення парів органічних речовин і їх повторного використання застосовують мембранні процеси, особливо при високих концентраціях органічних речовин в парі. Типовим прикладом високого вмісту органічних речовин в парі є паливні ємності (нафта, бензин). При заповненні ємностей паливом в повітря виділяється велика кількість органічних парів. Законодавчі акти в різних країнах передбачають заборону на подібні викиди в атмосферу. Схема мембранної системи для вилучення парів бензину показана на рисунку 3.21.

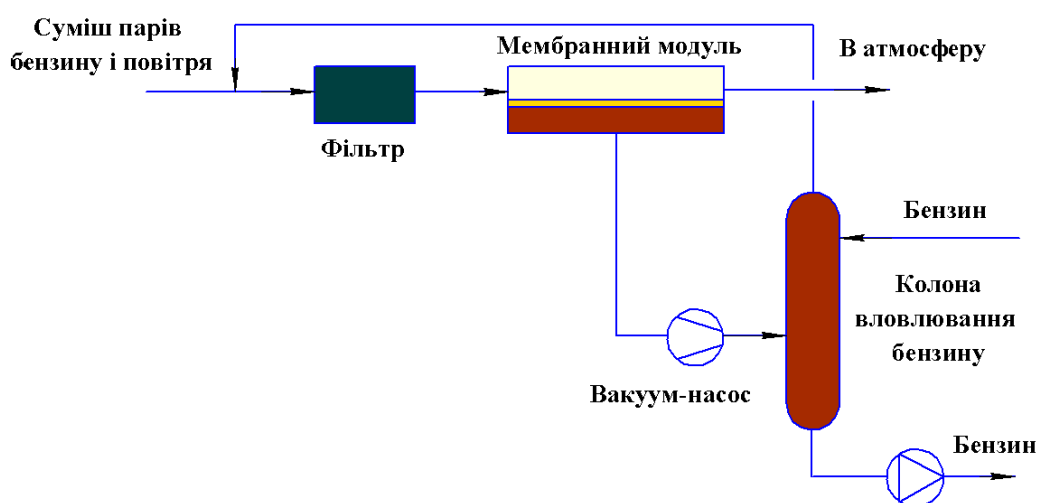


Рисунок 3.31 – Схема мембранної установки для вилучення парів бензину

Оскільки потік сировини достатньо чистий, застосовується проста попередня обробка, що включає лише фільтри для видалення твердих частинок. Потік ретантату містить низьку концентрацію органічних парів і може випускатися в атмосферу, в той же час як пермеат повторно використовується. Такий процес можна використовувати для будь-яких сумішей органічних парів з повітрям.

Знесолення морської води

Це один з найбільш важливих мембранних процесів. Для виробництва чистої води може бути використано багато методів, наприклад, дистиляція (багатостадійне імпульсне випаровування), електродіаліз, мембранна дистиляція, заморожування та зворотний осмос. Дистиляція все ще залишається найбільш поширеним методом знесолення води, в той же час у все більшій мірі починає застосовуватися і зворотний осмос. Схема системи одностадійного зворотного осмосу показана на рисунку 3.32.

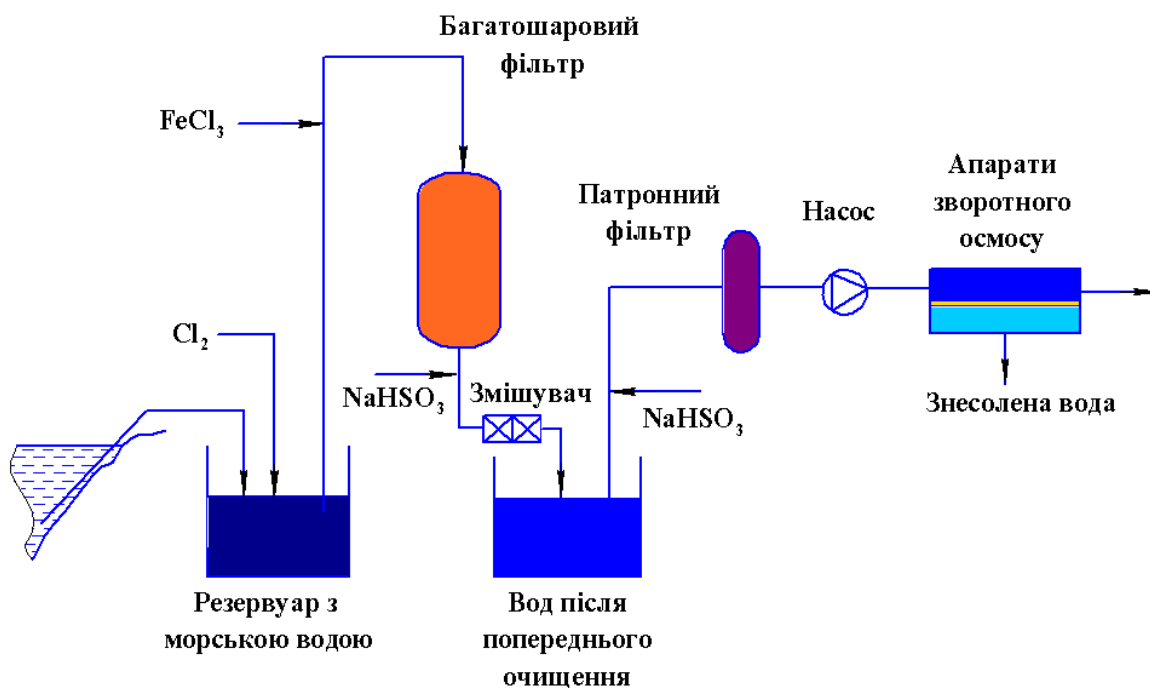


Рисунок 3.32 – Схема зворотноосмотичної установки для знесолювання морської води

Високоєфективні мембрани для зворотного осмосу виявляють високу затримку солі (понад 90%), що значить, що одностайна система зворотного осмосу може забезпечити чистоту продукту на рівні 300 мг/л. Для подальшого підвищення якості води часто використовують двостадійні чи багатостадійні системи. Незважаючи на те, що морська вода являє собою відносно чистий потік сировини, для зменшення забруднення і руйнування мембран необхідно здійснювати попередню обробку. Для видалення суспендованих частинок додають флокулянти, такі як хлорид заліза або поліелектроліти, однак утворення осадів (іржі) може створювати серйозні проблеми. Вони виникає в результаті осадження солей, оскільки добуток розчинності в ретантаті може вирости вище допустимих границь. У випадку знесолювання морської води проблеми створює осадження солей кальцію (CaSO_4 , CaCO_3) або кремнезему (SiO_2) особливо на поверхні мембрани. Для зменшення утворення осадів регулюють величину рН, додаючи кислоту, оскільки солі кальцію, барію та магнію не осаджуються при низьких рН, а кремнезем – при високих значеннях рН. Потім додають хлор для видалення бактерій і водоростей. Якщо мембранний матеріал не стійкий до дії вільного хлору, як наприклад, поліаміди, необхідно проводити обробку гідросульфітом натрію (NaHSO_3).

Дегідратація етанолу

Дегідратація всіх типів органічних розчинників може бути здійснена за допомогою первапорації. Цей процес дуже ефективний особливо в тих випадках, коли вода утворює азеотропні суміші з розчинником при невеликому вмісті води. Типовий приклад – суміш етанол/вода з азеотропним складом 96%(мас.) етанолу. Очищення етанолу можна здійснити за допомогою гібридного процесу: дистиляції з доведенням концентрації до 96% і первапорації з метою отримання суміші, що містить понад 99% етанолу, рисунок 3.33.

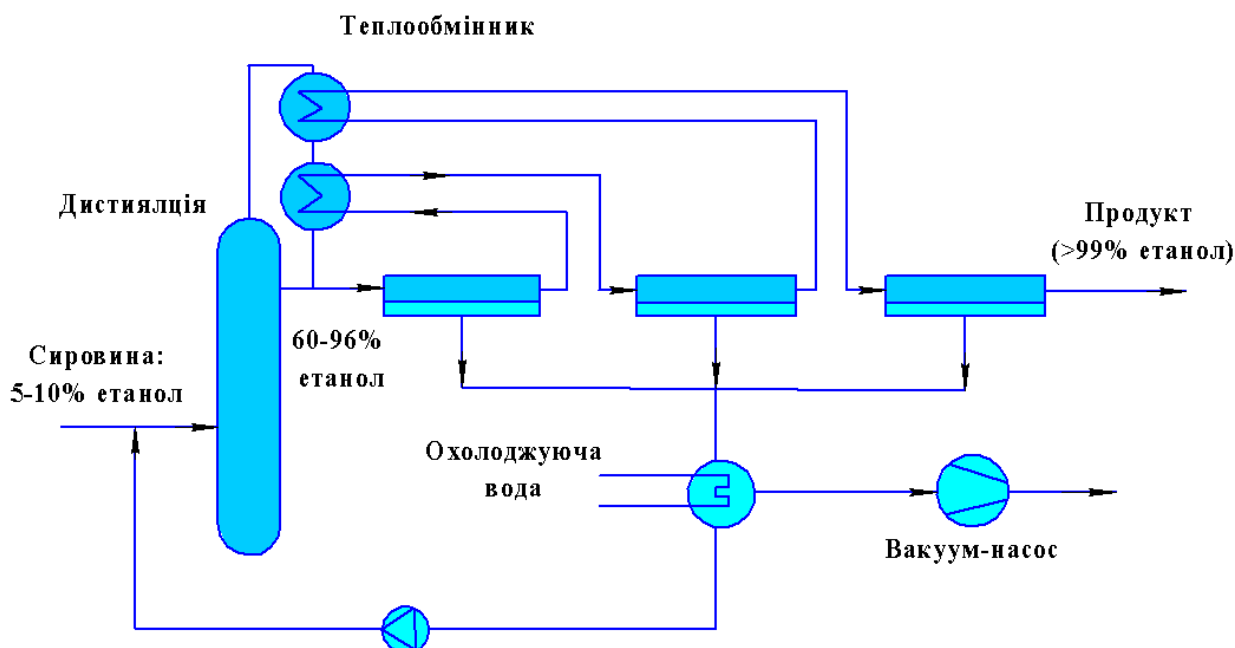


Рисунок 3.33 – Схема інтегрованого процесу очищення етанолу

Сировина для первапорації, що виходить з блоку дистиляції, не містить домішок і не потребує попередньої обробки. Схема первапораційної системи відрізняється від інших мембранних процесів. Перапорація є єдиним мембранним процесом, котрий супроводжується фазовим переходом. Теплота, необхідна для випаровування, забезпечується потоком сировини, що означає, що температура буде знижуватися від входу потоку сировини, до виходу з модуля потоку ретантату. Як наслідок, рушійна сила буде знижуватися, і потік, а також селективність, будуть зменшуватися. З цієї причини систему розділяють на декілька невеликих комірок з підігрівом ретантату перед його входом в наступний модуль. Крім того, дуже бажано працювати при підвищених температурах сировини через збільшення швидкості перенесення маси через мембрану. Швидкість цього процесу описується рівнянням Ареніуса, так, що потік приблизно повоюється при підвищенні температури на 10°C . Інша особливість пов'язана з тим, що в цих умовах конденсація може відбуватися при кімнатній температурі, що дозволяє використовувати холодну воду ($10\text{-}20^{\circ}\text{C}$) в якості охолоджуючого агенту.

Економічність мембранних процесів

Питання про використання мембранного або іншого процесу розділення для вирішення конкретної задачі розділення сумішей повністю засноване на економічних міркуваннях. Які ж фактори визначають економіку процесу? З подальшого буде зрозуміло, що на це питання не існує певної відповіді. Дійсно, розрахункові економічні показники будуть сильно варіюватися залежно від конкретних умов кожної задачі розділення, тому економіка розглянута тут лише в загальних рисах. Вартість установки визначається двома вкладками: капітальними вкладенням та експлуатаційними витратами. Капітальні вкладення можна розділити на три частини – вартість 1) мембранних модулів, 2) трубопроводів, насосів електроніки, емностей і 3) блоків попередньої обробки і постобробки.

Для розрахунку вартості в перерахунку на літр, кубометр або кілограм продукту приймають, що амортизація обладнання, побудованого на капіталовкладення, проходить за певний період, котрий часто приймають рівним 10 рокам. За цей час необхідно виплатити відсотки по капіталовкладенням. На противагу цьому експлуатаційні витрати поділяються на 1) витрати енергії, 2) заміна мембран і 3) заробітна плата персоналу.

3.2.2 Перспективи розвитку мембранних процесів

Мембранні процеси продовжують інтенсивно розвиватися, про що свідчить велика кількість публікацій присвячених проблемним питанням мембранної технології. Провідним видавництвом наукової літератури та періодики Elsevier починаючи з 1976 року видається спеціалізований журнал *Journal of Membrane Science*. В 2017 році кількість номерів на рік становить 24. На жовтень 2017 року у відкритому доступі був наявний номер 545, датований 1 січнем 2018 року. В даному номері опубліковані статті за такою тематикою:

- Електрохімічно активні полімерні поронисті волокна на базі поліфібрі-б-амід/карбонових нанотрубках.
- Хімічне промивання ультрафільтраційних мембран для обробки стічних вод, наповнених полімерами: Ефективність та молекулярні механізми.
- Поліамідні поперечно зшиті мембрани з оксидом графену для прямого осмосу.
- Знесолення води та дегідратація біопалива через тонкі мембрани з полімеру з властивою мікропористістю: дослідження атомістичним моделюванням.
- Сепараційні та антизабруднюючі властивості гібридних гідролізованих PAN мембран, виготовлених місцевих золь-гель ростом наночастинок SiO_2 .
- Транспорт, що залежить від морфології пентаблоків кополімеру, та його вплив на набухання плівки, провідності протонів, роботи водневої паливної комірки, функціонування ванадієвої батареї, та роботу електродного приводу.
- Налаштування мережі іонних каналів перфлуорсульфонованих мембран шляхом полегшеного захисного порогеного підходу.
- Вплив робочих параметрів та іонних рідких властивостей на виготовлення підтримуваних іонних рідких мембран на основі мезопористого $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ суппорту.
- Опір хлоруванню тонкопористих нанофільтраційних мембран поєднаних з октадециламіном з привитим оксидом графену та мономеру що містить фтор.
- Новий підхід до селективного розділення Cs^+ з модельованого стічного розчину ядерних систем з використанням перенесення катіонів під дією електричного поля через порожнисті волокна, що підтримують рідкі мембрани.

- Механізми термічної усадки та мікроскопічної зупинки поліпропіленового сепаратора для літій іонних батарей: дослідження місцевого ультра-малого кута розсіювання Х-променів.
- Гібридні порожнисто-волоконні мембрани з комплексного поліелектроліту/діоксиду кремнію для дегідратації сивушних масел первапорацією.
- Дослідження дифракцію Х-променів на вплив гідрогену на мембрани з паладієво-мідної фольги.
- Зворотно-селективна поведінка при кімнатній температурі іонних рідких мембран для виготовлення природного газу.
- Селективне вилучення ванадію з сульфатного розчину полімерними мембранами з вкрапленнями виготовлених з кополімеру вілденфториду та гексафторпропілену та Cyphos® IL 101.
- Інтенсифікація процесу поєднанням ефекту Джоуля з первапорацією та мембранною дистиляцією.
- Мікрорідинний пристрій для мембранного контактору в системі газ рідина для виділення CO₂ з газів для анестезії.
- Осадження серицину на частково деградовані поліамідні зворотноосмотичні мембрани для відновлення відділення солі та одночасного підвищення опору до забруднення і дії хлору.
- Новий пористий гелеподібний полімер з високими показниками для літій-іонних батарей.
- Виділення лантану, гадолінію та ітербію з розчину сірчаної кислоти з використанням полімерних мембран зі включеннями.
- Новий циліндричний поперечно-точний порожисто-волоконний модуль для прямої контактної мембранної дистиляції.
- Приготування структури з амфотеріцин В-ергостеролу та молекулярне моделювання адсорбції води та дифузії.
- Сумісність іонних рідин в гелевих мембранах з оксиду поліетилену/силоксану.

- Нанокомпозитні мембрани для нанофільтрації з полідопаміну/електропозитивних наночастинок/поліетиленіміну.
- Термічне поперечне зшивання 6FDA-Durene індуковане бромінуванням/дебромінуванням для розділення агресивних газів.
- Целюлозні мембрани для нанофільтрації органічних розчинників.
- Біметалеві метал-органічні рами для нанокліток як мульти-функціональні філь'єри для водоселективних мембран.
- Високоєфективний змішаний транспорт іонів літію в гелеподібному полікатіонному електроліті.
- Оптимальне керування стратегією зворотного промивання — в напрямку до підвищення роботи процесу мембранної фільтрації.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Мулдер М. Введение в мембранную технологию: Пер. с англ. — М.: Мир, 1999. — 513с., ил.
2. Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии: Учебник для вузов: Ч. 2. — М.: Химия, 1992.
3. Основные процессы и аппараты химической технологии: Пособие по проектированию / Под ред. Ю.И. Дытнерского. — М.: Химия, 1991. — 496 с.
4. Корнієнко Я.М. Процеси та обладнання хімічної технології [Текст]: підруч. / Я.М. Корнієнко, Ю.Ю. Лукач, І.О. Мікульонок та ін.. — К.: НТУУ «КПІ», 2011. — Ч.2. — 416 с.
5. Хванг С.-Т., Каммермейер К. Мембранные процессы разделения / Пер. с англ. — М.: Химия, 1981. — 464 с.
6. Дытнерский Ю.И. Мембранные методы разделения жидких смесей. — М.: Химия, 1975. — 232 с.
7. Брык М.Т., Цапюк Е.А., Твёрдый А.А. Мембранная технология в промышленности. — К.: Техника, 1990. — 247 с.
8. Дытнерский Ю.И. Баромембранные процессы. Теория и расчет М.: Химия - 1986 - 272 с.
9. Запольский А.К. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод: Підручник // А.К. Запольскій, Н.А. Мішкова-Кліменко, І.М. Астрелін. — К.: Лібра.
10. Технологические процессы с применением мембран, под ред. Р. Лейси и С. Лёба, пер. с англ., М., 1976.
11. Ультрафильтрация / Брык М.Т., Цапюк Е.А. — Киев : Наук. думка, 1989. — 288 с.
12. Baker R. W. Membrane technology and applications. — 2nd ed. — Chichester: John Wiley & Sons, 2004. — 2004.
13. Porter M. Handbook of industrial membrane technology. — Wastwood, New Jersey: Noyes publications. — 619 p.

14. Физикохимия мембранных процессов. / Тимашев С.Ф. – М.: Химия, 1988. – 240.
15. Soltanieh M., Gill W. Review of reverse osmosis membranes and transport models // Chemical Engineering Communications. – 1981. – Vol. 12. – pp. 279-363.
16. Williams, Michael E. A review of wastewater treatment by reverse osmosis. EET Corporation and Williams Engineering Services. 2003.
17. Sobana S. Panda R. C. Review on modelling and control of desalination system using reverse osmosis // Rev. Environ. Sci. Biotechnol. – 2011. – Vol. 10. – pp. 139–150.
18. Орестов Є.О. Мітченко Т. Є. Фізикохімічні основи дії інгібіторів фоулінгу мембран зворотного осмосу та шляхи їх оптимального використання // Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті. – 2013. – № 2(12). – с. 3-17.
19. Федоренко В. И. Ингибирование осадкообразования в установках обратного осмоса // Серия Критические технологии. Мембраны. – 2003. – №2. – С. 23-30.
20. Первов А. Г., Андрианов А. П., Телитченко Є. А. Влияние биологического загрязнения на работу обратноосмотических и ультрафильтрационных элементов // Серия Критические технологии. Мембраны. – 2004. – №1. – С. 3-18.
21. Luo M., Wang Zh. Complex fouling and cleaning in place of a reverse osmosis desalination system // Desalination. – 2001. – Vol. 141. – p. 15-22.
22. Yiantios S.G., Karabelas A.J. An experimental study of humid acid and powdered activated carbon deposition on UF membranes and their removal by backwashing // Desalination. – 2001. – Vol. 140. – p. 195-209.
23. Jawor A., Hoek E. Effects of feed water temperature on inorganic fouling of brackish water RO membranes // Desalination. – 2009. – Vol. 235– P. 44-57.

24. Elfil H., Roques H. Role of hydrate phases of calcium carbonate on scaling phenomenon // *Desalination*. – 2001. – Vol. 137. – p. 177-186.
25. Le Gouellec Y. Elimelech M. Calcium sulfate (gypsum) scaling in nanofiltration of agricultural drainage water // *Journal of Membrane Science*. – 2002. – Vol. 205. – p. 279-291.
26. Sahachaiyunta P., Koo T., Sheikholeslami R. Effect of several inorganic species on silica fouling in RO membrane // *Desalination*. – 2002. – Vol. 144. – p. 373-378.
27. Chan R., Chen V. The effects of electrolyte concentration and pH on protein aggregation and deposition: critical flux and constant membrane filtration // *Journal of Membrane Science*. – 2001. – Vol. 185. – p. 177-192.
28. Mignard D., Glass D.H. Fouling during the cross-flow ultrafiltration of proteins: a mass-transfer model // *Journal of Membrane Science*. – 2001. – Vol. 186. – p. 133-143.
29. Eagles W.P., Walkeman R.J. Interaction between dissolved material and the fouling layer during microfiltration of model beer solution // *Journal of Membrane Science*. – 2002. – Vol. 206. – p. 253-264.
30. Ramachandra Rao H.G. Mechanism of flux decline during ultrafiltration of dairy products and influence of pH on flux rate of whey and buttermilk // *Desalination*. – 2002. – Vol. 144. – p. 319-324.
31. Yin T., Walker H.W., Chen D., Yang Q. Influence of pH and ionic strength on the deposition of silver nanoparticles on microfiltration membranes // *Journal of Membrane Science*. – 2014. – Vol. 449. – p. 9-14.
32. Kim Y., Lee S., Shon H.-K., Hong S. Organic fouling mechanism in forward osmosis membrane process under elevated feed and draw solution temperatures // *Desalination*. – 2015. – Vol. 355. – p. 169-177.
33. Frantilia-Apachitei L., Kennedy M., Linton J., Blume I., Shippers J. Influence of membrane morphology on flux decline during dead-end ultrafiltration of refinery and petrochemical waste water // *Journal of Membrane Science*. – 2001. – Vol. 182. – p. 151-159.

34. Ochoa N. A., Masuelli M., Marchese J. Effect of hydrophilicity on fouling of an emulsified oil wastewater with PVDF/PMMA membranes // *Journal of Membrane Science*. – 2003. – Vol. 226. – p. 203-211.
35. Bourne H., Eastmond G. C., Gibas M., Pacynko W.F., Paprotne J. Grafted and segmenred hydrophilic polyimides for microfiltration membranes II. Fouling measurentments // *Journal of Membrane Science*. – 2002. – Vol. 207. – p. 17-27.
36. Taniguchi M., Kilduff J., Belford G. Low fouling synthetic membranes by UV-assisted graft polymerization: monomer selection to mitigate fouling by natural organic matter // *Journal of Membrane Science*. – 2003. – Vol. 222. – p. 59-70.
37. Carroll T., Booker N. A., Meier-Haack J. Polyelectrolyte-grafted microfiltration membranes to control fouling by natural organic matter in drinking water // *Journal of Membrane Science*. – 2002. – Vol. 203. – p. 3-13.
38. Sinha M. K., Purkait M. K. Preparation of fouling resistant PSF flat sheet UF membranes using amphiphilic polyurethane macromolecules // *Desalination*. – 2015. – Vol. 355. – p. 155-168.
39. Lodge B. N., Judd S.J., Smith A.J. A statistical method for quantifying the different fouling effects of three combined water sources on an ultrafiltration membranes // *Desalination*. – 2002. – Vol. 144. – p. 143-149.
40. Van der Bruggen B., Braeken L., Vandecasteele C. Flux decline in nanofiltration due to adsorption of organic compounds // *Separation and Purification Technology*. – 2002. – Vol. 29. – p. 23-31.
41. Van der Bruggen B., Daems B., Wilms D., Vandecasteele C. Mechanisms of retention and flux decline for the nanofiltration of dye baths from the textile industry // *Separation and Purification Technology*. – 2001. – Vol. 22-23. – p. 519-528.
42. Seminario L., Rozas R., Borquez R., Toledo P. Pore blocking and permeability reduction in cross-flow microfiltration // *Journal of Membrane Science*. – 2002. – Vol. 209. – p. 121-142.

43. de Barros S.T.D., Andrade C.M.G., Menses E.S., Peres L. Study of fouling mechanism in pineapple juice clarification by ultrafiltration // *Journal of Membrane Science*. – 2003. – Vol. 215. – p. 113-224.
44. Jefferies M., Comstock D. Predicting calculating scaling tendency in membrane plants // *Desalination*. – 2001. – Vol. 139. – p. 341-344.
45. Huiting H., Kappelhoff J., Bosklopper Th. Operation of NF/RO plants: from reactive to proactive // *Desalination*. – 2001. – Vol. 139. – p. 183-189.
46. El-Manharawy S., Haffer A. Molar ratios as a useful tool for prediction of scaling potential inside RO systems // *Desalination*. – 2001. – Vol. 136. – p. 243-254.
47. Rabie H., Côté P., Adams N. A method for assessing membrane fouling in pilot- and full-scale systems // *Desalination*. – 2001. – Vol. 141. – p. 237-243.
48. Yuan W., Kocic A., Zydney A. Analysis of humic acid fouling during microfiltration using a pore blockage–cake filtration model // *Journal of Membrane Science*. – 2002. – Vol. 198. – p. 51-62.
49. Brauns E., Van Hoof E., Molenderhs B., Dotermon C., Doyen W., Leysen R. A new method of measuring and presenting the membrane fouling potential // *Desalination*. – 2002. – Vol. 150. – p. 31-43.
50. Li J., Hallbauer D.K., Sanderson R.D. Direct monitoring of membrane fouling and cleaning during ultrafiltration using a non-invasive ultrasonic technique // *Journal of Membrane Science*. – 2003. – Vol. 215. – p. 33-52.
51. Li J., Hallbauer D.K., Sanderson R.D., Hallbauer-Zadorozhnaya V. Y. Measurement and modelling of organic fouling deposition in ultrafiltration by ultrasonic transfer signals and reflections // *Desalination*. – 2002. – Vol. 146. – p. 177-185.
52. Shetty G., Chellam S. Predicting membrane fouling during municipal drinking water nanofiltration using artificial neural networks // *Journal of Membrane Science*. – 2003. – Vol. 217. – p. 69-86.

53. Tay J.-H., Liu J., Sun D.D. Quantification of membrane fouling using thermogravimetric method // *Journal of Membrane Science*. – 2003. – Vol. 217. – p. 17-28.
54. Taylor M., Faraday D., O'Shaughnessy C., Underwoods D., Reed R. Quantitative determination of fouling layer composition in the microfiltration of beer // *Separation and Purification Technology*. – 2001. – Vol. 22-23. – p. 133-142.
55. Boerlage S., Kennedy M., Dickson M., El-Hodali D., Schippers J. The modified fouling index using ultrafiltration membranes (MFI-UF) characterisation, filtration mechanisms and proposed reference membrane // *Journal of Membrane Science*. – 2002. – Vol. 197. – p. 1-21.
56. Boerlage S., Kennedy M., Bremere I., Witkamp G., Van der Hoek J., Schippers J. The scaling potential of barium sulphate in reverse osmosis systems // *Journal of Membrane Science*. – 2002. – Vol. 197. – p. 251-268.
57. Hydranautics Nitto Group Company. Technical Service Bulletin. Foulants and Cleaning Procedures for composite polyamide RO Membrane Elements [Электронный ресурс]. – Назва з екрану. – Режим доступу — <http://www.membranes.com/docs/tsb/TSB107.pdf>
58. Schwinge J., Neal P., Willey D., Fane A. Estimation of foulant deposition across the leaf of a spiral-wound module // *Desalination*. – 2002. – Vol. 146. – p. 203-208.
59. Kimura M., Matsui Y., Saito S., Takahashi T., Nakagawa M., Shirasaki N., Matsushita T. Hydraulically irreversible membrane fouling during coagulation–microfiltration and its control by using high-basicity polyaluminum chloride // *Journal of Membrane Science*. – 2015. – Vol. 477. – p. 115-122.
60. Kim J.-S., Akeprathumchai S., Wickramasinghe S.R. Flocculation to enhance microfiltration // *Journal of Membrane Science*. – 2001. – Vol. 182. – p. 161-172.
61. Yaoa M., Nana J., Chena T., Zhana D., Lia Q., Wang Z., Lib H. Influence of flocs breakage process on membrane fouling in coagulation/ultrafiltration process—Effect of additional coagulant of poly-

aluminum chloride and polyacrylamide // *Journal of Membrane Science*. – 2015. – Vol. 491. – p. 63-72.

62. Kim H.-Ch. Microfiltration of humic-rich water coagulated with cationic polymer: The effects of particle characteristics on the membrane performance // *Journal of Membrane Science*. – 2015. – Vol. 475. – p. 349-356.

63. López-Ramírez J. A., Márquez D. S., Alonso J. M. Q. Comparison studies of feedwater pre-treatment in a reverse osmosis pilot plant // *Desalination*. – 2002. – Vol. 144. – p. 347-352.

64. Huang W., Hea H., Donga B., Chua H., Xua G., Yanb Zh. Effects of macro-porous anion exchange and coagulation treatment on organic removal and membrane fouling reduction in water treatment // *Desalination*. – 2015. – Vol. 355. – p. 204-216.

65. Pramanik B. K., Roddick F. A., Fan L. A comparative study of biological activated carbon, granular activated carbon and coagulation feed pre-treatment for improving microfiltration performance in wastewater reclamation // *Journal of Membrane Science*. – 2015. – Vol. 475. – p. 147-155.

66. Abdel-Jawad M., El-Sayed E., Ebrahim S., Al-Saffar A., Safar M., Tabnabaei M., Al-Nuwaibit G. Fifteen years of R&D in seawater desalination at KISR. Part I. Pretreatment technologies for RO // *Desalination*. – 2001. – Vol. 135. – p. 155-167.

67. Côté P., Caderaa J., Coburn J., Munro A. A new immersed membrane for pretreatment to reverse osmosis // *Desalination*. – 2001. – Vol. 139. – p. 229-236.

68. Wilf M., Schierach M. Improved performance and cost reduction of RO seawater systems using UF pretreatment // *Desalination*. – 2001. – Vol. 135. – p. 61-68.

69. Zavisla F., Chun Y., Heran M., Zou L. Using FO as pre-treatment of FO for high scaling potential brackish water: Energy and performance optimization // *Journal of Membrane Science*. – 2015. – Vol. 492. – p. 430-438.

70. Kim J., Davies S., Baumann M., Tarabara V., Masten S. Effect of ozone dosage and hydrodynamic conditions on the permeate flux in a hybrid ozonation–ceramic ultrafiltration system treating natural waters // *Journal of Membrane Science*. – 2008. – Vol. 311. – p. 165-172.
71. Kim J.-O., Shin E.-B., Bae W., Kim S.-K., Kim R.-H. Effect of intermittent back ozonation for membrane fouling reduction in microfiltration using a metal membrane // *Desalination*. – 2002. – Vol. 143. – p. 269-278.
72. Park Y. Effect of ozonation for reduction membrane-fouling in the UF membrane // *Desalination*. – 2002. – Vol. 147. – p. 43-48.
73. Arras W., Ghaffour N., Hamou A. Performance evaluation of BWRO desalination plant — A case study // *Desalination*. – 2009. – Vol. 235 – Is. 1-3. – P. 170-178.
74. Konieczny K. Modeling of membrane filtration of natural water for potable purpose // *Desalination*. – 2002. – Vol. 143. – p. 21-28.
75. Pasmore M., Todd P., Smith S., Baker D., Silverstein J., Coons D., Bowman C. Effects of ultrafiltration membrane surface properties on *Pseudomonas aeruginosa* biofilm initiation for the purpose of reducing biofilm // *Journal of Membrane Science*. – 2001. – Vol. 194. – p. 15-32.
76. Park S. Y., Chung J. W., Kwak S.-Y. Regenerable anti-fouling active PTFE membrane with thermo-reversible “peel-and-stick” hydrophilic layer // *Journal of Membrane Science*. – 2015. – Vol. 491. – p. 1-9.
77. Qin A., Li X., Zhao X., Liu D., He Ch. Preparation and characterization of nano-chitin whisker reinforced PVDF membrane with excellent antifouling property // *Journal of Membrane Science*. – 2015. – Vol. 480. – p. 1-10.
78. Park S. Y., Choi S. H., Chung J. W., Kwak S.-Y. Anti-scaling ultrafiltration/microfiltration (UF/MF) polyvinidene fluoride (PVDF) membranes with positive surface charges for Ca^{2+} /silica-rich wastewater treatment // *Journal of Membrane Science*. – 2015. – Vol. 480. – p. 122-128.

79. Feng K., Hou L., Tang B., Wu P. A self-protected self-cleaning ultrafiltration membrane by using polydopamine as a free-radical scavenger // *Journal of Membrane Science*. – 2015. – Vol. 490. – p. 120-128.
80. Chae H.-R., Lee J., Lee Ch.-H., Kim I.-Ch., Park P.-K. Graphen oxide-emnedded thin-film composite reverse osmosis membrane with high flux, anti-biofouling, and chlorine resistance // *Journal of Membrane Science*. – 2015. – Vol. 483. – p. 128-135.
81. Vakuliuk P.V. Surface modification of membranes for biofouling reduction // II Ukrainian-Polish scientific conference “Membrane and sorption processes and technologies” (Kyiv, December 2-4, 2015). Abstracts. – Kyiv: NaUKMA, 2015. – p. 228.
82. Faibish R., Cohen Y. Fouling-resistant ceramic-supported polymer membranes for ultrafiltration of oil-in-water microemulsions // *Journal of Membrane Science*. – 2001. – Vol. 185. – p. 129-143.
83. Ronen A., Lerman S., Ramon G., Dosoretz C. Experimental characterization and numerical simulation of anti-biofuling activity of nanosilver-modified feed spacers in membrane filtration // *Journal of Membrane Science*. – 2015. – Vol. 475. – p. 320-329.
84. Redondo J.A., Casanas A. Designing seawater RO for clean and fouling RO feed. Desalination experiences with the FilmTec SW30HR-380 and SW30HR-320 elements – Technical-economic review // *Desalination*. – 2001. – Vol. 134. – p. 83-92.
85. Cabassud C., Laborie S., Durand-Bourlier L., Lainé. Air sparging in ultrafiltration hollow fibers: relationship between flux anhancement, cake characteristics and hydrodynamic parameters // *Journal of Membrane Science*. – 2001. – Vol. 181. – p. 57-69.
86. Akoum O., Jaffrine M., Ding L., Paullier P., Vanhoutte C. An hydrodynamic investigation of microfiltration and ultrafiltration in a vibrating membrane module // *Journal of Membrane Science*. – 2002. – Vol. 197. – p. 37-52.

87. Metsämuuronen S., Howell J., Myström M. Critical flux in ultrafiltration of myoglobine and baker's yeast // *Journal of Membrane Science*. – 2002. – Vol. 196. – p. 13-25.
88. Rspinasse B., Bachin P., Aimar P. Om an experimental method to measure critical flux in ultrafiltration // *Desalination*. – 2002. – Vol. 146. – p. 91-96.
89. Vrouwenvelder J.S., van Paassen J.A.M., van Agtmaal J.M.C, van Loosdrecht M.C.M., Kruithof J.C. A critical flux to avoid biofouling of spiral wound nanofiltration and reverse osmosis membranes: Fact or fiction? // *Journal of Membrane Science*. – 2009. – Vol. 326. – P. 36-44.
90. Kuberkar V., Davis R. Microfiltration of protein-cell mixtures with crossflusing or backpulsing // *Journal of Membrane Science*. – 2001. – Vol. 183. – P. 1-14.
91. Bourjeni E. E., Li Y., Zydney A. Application of periodic backpulsing to reduce membrane fouling during ultrafiltration of plasmid DNA // *Journal of Membrane Science*. – 2015. – Vol. 473. – P. 102-108.
92. Mores W., Davis R. Yeast foulant removal by backpulses in crossflow microfiltration // *Journal of Membrane Science*. – 2002. – Vol. 208. – P. 389-404.
93. McAlexander B., Johnson D. Backpulsing fouling control with membrane recovery of light non-aqueous phase liquids // *Journal of Membrane Science*. – 2003. – Vol. 227. – P. 137-158.
94. Charfi A., Y. Yang., Harmand J., Ben Amar N., Heran M., Grasmick A. Soluble microbial products and suspended solids influence in membrane fouling dynamics and interest of punctual relaxation and/or backwashing // *Journal of Membrane Science*. – 2015. – Vol. 475. – P. 156-166.
95. Zhao Y., Zhong J., Li H., Xu N., Shi J. Fouling and regeneration of ceramic microfiltration membranes in processing acid wastewater containing fine TiO₂ particles // *Journal of Membrane Science*. – 2002. – Vol. 208. – P. 331-341.
96. Wibisono Y., El Obied K. E., Cornelissen E.R., Kemperman A.J.B., Nijmeijer K. Biofouling removal in spiral-wound nanofiltration elements using two-

phase flow cleaning // *Journal of Membrane Science*. – 2015. – Vol. 475. – P. 131-146.

97. Wallberg O., Jönsson A.-S., Wickström P. Membrane cleaning – a case study in a sulphite pulp mill bleach plant // *Desalination*. – 2001. – Vol. 141. – p. 259-268.

98. Weis A., Bird M., Nyström M. The chemical cleaning of polymeric UF membranes fouled with spent sulphite liquor over multiple operational cycles // *Journal of Membrane Science*. – 2003 – Vol. 216. – P. 67-79.

99. Madaeni S. S., Mohamamdi T., Moghadam M. K. Chemical cleaning of reverse osmosis membranes // *Desalination*. – 2001. – Vol. 134. – p. 77-82.

100. Kuzmenko D., Arkhangelsky E., Belfer S., Freger V., Gitis V. Chemical cleaning of UF membranes fouled by BSA // *Desalination*. – 2005. – Vol. 179. – p. 323-333.

101. Molinari R. Argurio P., Romeo L. Studies on interactions between membranes (RO and NF) and pollutants (SiO_2 , NO_3^- , Mn^{++} and humic acid) in water // *Desalination*. – 2001. – Vol. 138. – p. 271-281.

102. Kim Y.-B., Lee K., Chung J.-H. Optimum cleaning-in-place conditions for stainless steel microfiltration membrane fouled by terephthalic acid solids // *Journal of Membrane Science*. – 2002 – Vol. 209. – P. 233-240.

103. Liikanen R. Yli-Kuivila J., Laukkanen R. Efficiency of various chemical cleaning for nanofiltration membrane fouled by conventionally-treated surface water // *Journal of Membrane Science*. – 2002 – Vol. 195. – P. 265-276.

104. Mohammadi T. Chemical cleaning of a polyamide membrane // *Desalination*. – 2001. – Vol. 139. – p.381.

105. Sadhawani J., Veza J. Cleaning tests for seawater reverse osmosis membranes // *Desalination*. – 2001. – Vol. 139. – p. 177-182.

106. Košutič K., Kunst B. RO and NF membrane fouling and cleaning and pore size distribution variations // *Desalination*. – 2002. – Vol. 150. – p. 113-120.

107. Allie Z., Jacobs E. P., Maartens A., Swart P. Enzymatic cleaning of ultrafiltration membranes fouled by abattoir effluent // Journal of Membrane Science. – 2003 – Vol. 218. – P. 107-116.

108. Argüello M. A., Álvarez S., Riera F. A., Álvarez R. Enzymatic cleaning of inorganic ultrafiltration membranes used for whey protein fractionation // Journal of Membrane Science. – 2003 – Vol. 216. – P. 121-134.

109. Maartens A., Jacobs E.P., Swart P. UF of pulp and paper effluent: membrane fouling-prevention and cleaning // Journal of Membrane Science. – 2002 – Vol. 209. – P. 81-92.

110. Корнієнко Я.М. Фізична модель процесу регенерації рулонованих мембранних модулів / Корнієнко Я.М., Гулієнко С.В // Наукові парці ОНАХТ. – 2013. - Випуск 43. - Т.1 - с. 65-68

111. Korniyenko Y., Gulienko S., Lialka M. Mathematical simulation of fouled modules regeneration // Ukrainian Food Journal. – 2015. – Volume 4 – P. 481–493.

112. Корнієнко Я.М. Оцінка ефективності регенерації відпрацьованих рулонованих мембранних модулів / Я.М. Корнієнко, С.В. Гулієнко, М.О. Лялька // Наукові парці ОНАХТ. – 2015. - Випуск 47. - Т.1 – с.19-21.

113. Korniyenko Y. Mathematical model of dissolving inorganic fouling in spiral wound membrane module / Korniyenko Y. , Gulienko S. // The Advanced Science Journal. --- 2014. — issue 4. – p. 47-50.

114. <http://www.sciencedirect.com>